



Étude expérimentale de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés par des hautes tensions de formes différentes

Kristaq Gazeli

► To cite this version:

Kristaq Gazeli. Étude expérimentale de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés par des hautes tensions de formes différentes. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université de Pau et des Pays de l'Adour / Université de Patras, 2015. Français. NNT : . tel-01270067

HAL Id: tel-01270067

<https://hal.science/tel-01270067>

Submitted on 5 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE EN COTUTELLE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

L'UNIVERSITÉ DE PATRAS

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

Discipline: PHYSIQUE

Présentée par

Kristaq GAZELI

*Étude expérimentale de micro-plasmas froids à la pression
atmosphérique générés par des hautes tensions de formes différentes*

Soutenue le 26 Octobre 2015 à l'Université de Patras

Devant la Commission d'Examen:

Mme Ana LACOSTE	Professeur Université de Grenoble	Président
M. Franck CLÉMENT	Maître des Conférences HDR Université de Pau	Directeur
M. Panagiotis SVARNAS	Maître des Conférences HDR Université de Pau	Directeur
M. Pantelis MIKROPOULOS	Professeur Université Aristotle de Thessalonique	Rapporteur
Mme Stéphanie OGNIER	Maître des Conférences HDR Institut de Recherche de Chimie Paristech	Rapporteur
M. Dimitrios MATARAS	Professeur Université de Patras	Examineur

Thèse préparée au sein de l'
IPREM-LCABIE Plasmas et Applications, Université de Pau et des Pays de l'Adour (France)
et du
Laboratoire des Hautes Tensions, Département de Génie Electrique et d'Informatique, Université de Patras (Grèce)

À ma famille et à Vasiliki...

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés à partir de différents réacteurs des configurations basées sur le principe des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) et alimentés par des générateurs de tension impulsionnelle et sinusoïdale. Les plasmas sont formés dans des gaz nobles tels que l'hélium et l'argon (gaz vecteurs), et également dans des mélanges réalisés avec des gaz moléculaires tels que l'azote et l'oxygène afin de produire des Espèces Réactives de l'Azote et de l'Oxygène (ERA, ERO). La (ré)activité chimique du plasma est ainsi supposée être accrue, permettant le traitement de matériaux inertes ou vivants pour diverses applications (fonctionnalisation de surfaces, inactivation de cellules, régénération de tissus vivants, etc.). La caractérisation des plasmas étudiés est réalisée en enregistrant les aspects électriques et optiques en fonction des paramètres élémentaires, comme l'amplitude et la fréquence de la tension, le débit du gaz, la configuration des électrodes, et le rapport cyclique dans le cas du régime pulsé. Ainsi, la (ré)activité chimique des plasmas est évaluée tandis que au même temps les mécanismes de la génération des plasmas et les façons de l'optimisation de la chimie sont dévoilées. Finalement, nous examinons l'efficacité du plasma dans le domaine biomédical en traitant divers systèmes biologiques (bactéries, liposomes, cellules) sans effets thermiques.

Mots clés

Plasmas froids, pression atmosphérique, décharges à barrière diélectrique, ondes d'ionisation guidées, streamers guidés, hautes tensions impulsionnelles, hautes tensions sinusoïdales, hélium, argon, azote, oxygène, mélanges gazeux, Spectroscopie d'Émission Optique (SEO), températures rotationnelles, températures vibrationnelles, espèces (ré)actives, ERO, ERA, applications biomédicales, bactéries, liposomes, cellules.

Abstract

The present PhD thesis is devoted to the study of atmospheric pressure cold micro-plasmas produced in different Dielectric Barrier Discharge (DBD) reactors which are driven by pulsed or sinusoidal high voltages. Noble gases such as helium and argon are used as carrier gases, whereas admixtures with nitrogen and oxygen are studied as well. The formation of Reactive Nitrogen and Oxygen Species (RNS, ROS) is thus achieved, and the possibility of improving the chemical (re)activity of the plasmas is demonstrated. This is of interest in the treatment of inert or living materials (e.g. surface functionalization, cell inactivation, living tissue regeneration, etc.). Plasmas are characterized by recording electrical and optical features as a function of principal operational parameters, including voltage amplitude and frequency, gas flow rate, electrode configuration, and voltage duty cycle in the case of pulsed waveform. The physico-chemical (re)activity of the plasmas is thus evaluated, while at the same time mechanisms on the plasma generation and paths for chemistry optimization are unveiled. Finally, the efficiency of the plasma in relation to biomedical applications is tested by treating different biological systems (bacteria, liposomes, cells) while preventing any thermal effect.

Key Words

Cold plasmas, atmospheric pressure, dielectric barrier discharge, guided ionization waves, guided streamers, pulsed high voltages, sinusoidal high voltages, helium, argon, nitrogen, oxygen, gas mixtures, Optical Emission Spectroscopy (OES), rotational temperature, vibrational temperature, (re)active species, ROS, RNS, biomedical applications, bacteria, liposomes, cells.

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποσκοπεί στη μελέτη ψυχρού μικρο-πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης παραγόμενου από αντιδραστήρες εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος που οδηγούνται από παλμική ή ημιτονοειδή υψηλή τάση. Για τη δημιουργία του πλάσματος, χρησιμοποιούνται διάφορα ευγενή αέρια όπως το ήλιο και το αργό (κύρια αέρια) καθώς και προσμείξεις αυτών με άζωτο κι οξυγόνο. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η παραγωγή δραστικών σωματιδίων αζώτου κι οξυγόνου (RNS και ROS, αντίστοιχα), ενώ ταυτόχρονα μελετάται η δυνατότητα βελτίωσης της χημικής δραστηριότητας τους πλάσματος. Η τελευταία είναι σημαντική για διάφορες εφαρμογές (π.χ. χημική ενεργοποίηση επιφανειών, αδρανοποίηση κυττάρων, αναγέννηση ιστών, κ.α.). Το πλάσμα μελετάται εξετάζοντας τα διάφορα ηλεκτρικά κι οπτικά χαρακτηριστικά του συναρτήσει πρωταρχικών παραμέτρων κάθε συστήματος, δηλαδή το πλάτος της τάσης, τη συχνότητα λειτουργίας, τη ροή του αερίου, τη διαμόρφωση των ηλεκτροδίων και το λόγο κατάτμησης της τάσης στην περίπτωση παλμικής κυματομορφής. Έτσι, εκτιμάται η φυσικο-χημική δραστηριότητα του πλάσματος, ενώ την ίδια στιγμή καταδεικνύονται οι φυσικοί μηχανισμοί παραγωγής του καθώς και τρόποι βελτιστοποίησης της χημείας του. Τέλος, δοκιμάζεται η αποδοτικότητα του παραγόμενου πλάσματος σε σχέση με βιο-ιατρικές εφαρμογές μέσω επεξεργασίας διαφορετικών βιολογικών συστημάτων (βακτήρια, λιποσώματα, κύτταρα) αποτρέποντας ταυτόχρονα θερμικές βλάβες.

Λέξεις Κλειδιά

Ψυχρό πλάσμα, ατμοσφαιρική πίεση, εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος, οδηγούμενα κύματα ιονισμού, οδηγούμενοι streamers, παλμική υψηλή τάση, ημιτονοειδής ηψηλή τάση, ήλιο, αργό, άζωτο, οξυγόνο, προσμίξεις αερίων, Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής (ΦΟΕ), περιστροφική θερμοκρασία, δονητική θερμορασία, δραστικά σωματίδια, βιο-ιατρικές εφαρμογές, βακτήρια, λιποσώματα, κύτταρα.

Remerciements

La présente thèse est le résultat d'un effort qui a commencé l'année académique 2011-2012 et qui s'est achevée l'année académique 2015-2016. La moitié de cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (France), et au Laboratoire d'Hautes Tensions du Département d'Ingénieurs de Génie Electrique et d'Informatique de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Patras (Grèce) dans le cadre d'une cotutelle internationale de thèse de doctorat...

.....Je tiens à adresser ici un très grand merci au directeur de ma thèse du côté Français Monsieur le Docteur Franck CLEMENT (Maître de Conférences HDR, Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Université de Pau et des Pays de l'Adour, France) pour l'honneur qu'il m'a fait de m'accueillir à son laboratoire, la confiance accordée, ses critiques et conseils constructives, sa disponibilité, sa générosité et les conditions de travail octroyées.

.....Je remercie vivement le directeur de ma thèse du côté Grec Monsieur le Docteur Panagiotis SVARNAS (Professeur Assistant, Laboratoire d'Hautes Tensions, Département d'Ingénieurs en Génie Electrique et en Informatique, Ecole Polytechnique, Université de Patras, Grèce) de m'avoir offert l'opportunité à commencer cette thèse et pour ses critiques et conseils constructives, sa disponibilité, sa confiance et son adhésion à ce que je participe à son équipe de recherche.

.....Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Pantelis MIKROPOULOS (Département d'Ingénieurs en Génie Electrique et en Informatique, Ecole Polytechnique, Université Aristotle de Thessalonique, Grèce) et à Madame le Docteur Stéphanie OGNIER (Maître de Conférences HDR, Institut de Recherche de Chimie Paristech, Équipe: « Procédés, Plasmas, Microsystèmes », Université Pierre et Marie Curie, France) pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir rapporté cette thèse et pour ces conseils essentiels concernant l'amélioration de la thèse.

.....C'est m'est un immense honneur que Madame le Professeur Ana LACOSTE (Équipe Plasma-Matériaux-Nanostructures, Laboratoire de Physique Subatomique et Cosmologie, CNRS Grenoble, Université Joseph Fourier, France) a accepté de participer et présider le jury de ma thèse et que Monsieur le Professeur Dimitrios MATARAS (Technologie et Science des Matériaux, Département de Génie Chimique, Ecole Polytechnique, Université de Patras, Grèce) fasse partie du comité d'examen. Leurs remarques-conseils ont été vraiment vitaux pour l'amélioration de la thèse présente.

.....Je remercie vivement Monsieur le Professeur Nicolaos SPYROU (Professeur émérite, Laboratoire d'Hautes Tensions, Département d'Ingénieurs en Génie Electrique et en Informatique, Ecole Polytechnique, Université de Patras, Grèce) et Monsieur le Professeur Bernard HELD (Professeur émérite, Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Université de Pau et des Pays de l'Adour, France) pour ces remarques-corrections concernant la langue Française du texte et pour les discussions fructueuses sur les résultats obtenus.

.....Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Madame Catherine Monge-Daugé (Maître de Conférences HDR, Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Université de Pau et des Pays de l'Adour, France) pour l'aide qu'elle m'a offert aux différents problèmes rencontrés avec des expériences au cours de la thèse, pour ces conseils indispensables et sa disponibilité.

.....Mes sincères remerciements vont également à Monsieur le Professeur Thierry BELMONTE (Institut Jean Lamour, Laboratoire de Recherche en Science des Matériaux, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S), Université de Lorraine, France) et à Monsieur le Docteur Cédric NOEL (Institut Jean Lamour, Laboratoire de Recherche en Science des Matériaux, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S), Université de Lorraine, France) pour m'avoir offert l'opportunité de collaborer avec eux et pour leur aide sur le calcul de la température rotationnelle.

.....J'adresse également des remerciements à Monsieur le Docteur Policarpou PAPADOPOULOS (Département de Génie Mécanique et Aéronautique, Université de Patras, Grèce) et à Monsieur le Docteur Panayiotis VAFEAS (Professeur Assistant, Département de Génie Chimique, Université de Patras, Grèce) pour notre collaboration et leur aide sur les modélisations hydrodynamiques réalisées au cours de la thèse.

.....Je remercie cordialement Madame le Professeur Sophia ANTIMISIARIS et sa étudiante Sophy MATRALI (Laboratoire de la Technologie Pharmaceutique, Département de Pharmacie, Université de Patras, Rion 26504, Grèce), Madame le Docteur Anne Laure BULTEAU et sa étudiante Marlène DEZEST (Chargé de Recherche, Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Université de Pau et des Pays de l'Adour, France), Madame Anastasia SPILIOPOULOU (Hôpital Universitaire de Patras, Grèce) et Monsieur Petros KOUTSOUKOS (Technologie Chimique et Chimie Physique Appliquée, Département de Génie Chimique, Ecole Polytechnique, Université de Patras, Grèce) pour la préparation et la caractérisation des échantillons biologiques traités par le plasma.

.....Je remercie également tout le PERSONNEL de l'Atelier de Physique Générale de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et tout le PERSONNEL de l'Atelier Mécanique de l'Université de Patras pour leur aide décisive sur la fabrication des réacteurs et des outils des expériences présentés dans la thèse présente, leurs conseils-propositions techniques, leur disponibilité et leur patience.

.....J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Konstantinos PETROU (Département d'Ingénieurs en Génie Electrique et en Informatique, Ecole Polytechnique, Université de Patras, Grèce) et à Monsieur Eric NORMANDIN (Ingénieur d'Etude, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), Université de Pau et des Pays de l'Adour, France) pour leur aide sur des problèmes techniques liés au matériel électrique.

.....Je voudrais remercier également Madame le Docteur Eleytheria PYRGIOTI (Professeur Assistant, Laboratoire d'Hautes Tensions, Département d'Ingénieurs en Génie Electrique et en Informatique, Ecole Polytechnique, Université de Patras, Grèce) et Madame le Docteur Joya KAPPATOU (Professeur Assistant, Laboratoire de Conversion d'Energie Electromécanique, Département d'Ingénieurs en Génie Electrique et en Informatique, Ecole Polytechnique, Université de Patras, Grèce) pour la confiance qu'elles m'ont accordé en me donnant des lettres de référence nécessaires au début de la thèse.

.....Je remercie vivement les doctorants Spyridon ALEIFERIS et Marlène DEZEST et l'étudiant Adrien JAMEN avec lesquels on a passé pas mal de temps en travaillant ensemble mais aussi hors du labo en goutant la cuisine Française et Grecque. Je remercie également Panos qui m'a accueilli à Pau et il m'a aidé beaucoup de m'incorporer dans la culture et la mentalité Française.

.....Je remercie particulièrement l'Organisme Méditerranéen de Jeunesse (OMJ) pour la bourse qu'il m'a attribué (Bourse de Mobilité dans le Cadre du Doctorat, Programme Labellé No. 2010/040/02) afin de réaliser des études à l'UPPA pendant la première année de doctorat. Je remercie également l'Agence National de Recherche (ANR, France) pour le financement d'un contrat de travail annuel du Chercher Ingénieur réalisé avec l'UPPA (UB: 904 - CR: 200_ECA – S/CR: X_200_PLASMINF – Code analytique: LCABIE_plasminf – Dest: D108).

....Enfin, Je voudrais remercier de tout cœur mes parents, mon frère, mes grands-parents, toutes les autres personnes de ma famille et mes amis pour m'avoir toujours soutenu et encouragé durant toutes mes études loin d'eux. Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de manière directe ou indirecte à l'aboutissement de ce modeste travail.

Liste de Publications

1. High Voltage Engineering (ISSN 1003:6520) 38 (2012) 704:707

K. Gazeli, F. Clément, L. T. Doanh, P. Svarnas, D. Duday, C. Monge-Dauge, B. Held, “Investigation of Electrical and Thermal Characteristics of DBD-Based Plasma Jet at Atmospheric Pressure”

2. Appl. Phys. Lett. 101, 264103 (2012)

P. Svarnas, S. H. Matrali, **K. Gazeli**, Sp. Aleiferis, F. Clément, S. G. Antimisiaris, “Atmospheric-pressure guided streamers for liposomal membrane disruption”

3. Plasma Sources Sci. Technol. 22, 025020 (2013)

K. Gazeli, C. Noël, F. Clément, C. Dauge, P. Svarnas and T. Belmonte, “Study of helium atmospheric-pressure guided streamers for potential biological applications”

4. J. Appl. Phys. 114, 103304 (2013)

K. Gazeli, P. Svarnas, P. Vafeas, P. K. Papadopoulos, A. Gkelios, and F. Clément, “Investigation on streamers propagating into a helium jet in air at atmospheric pressure: Electrical and optical emission analysis”

5. J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 425203 (16pp)

P. K. Papadopoulos, P. Vafeas, P. Svarnas, **K. Gazeli**, P.M. Hatzikonstantinou, A. Gkelios and F. Clément, “Interpretation of the gas flow field modification induced by guided streamer (“plasma bullet”) propagation”

6. J. Appl. Phys. 117, 093302 (2015)

K. Gazeli, P. Svarnas, B. Held, L. Marlin and F. Clément, “Possibility of controlling the chemical pattern of He and Ar “guided streamers” by means of N₂ or O₂ additives”

7. Plasma Process. Polym. 2015, 12, 655–665

P. Svarnas, S. H. Matrali, **K. Gazeli**, S. G. Antimisiaris, “Assessment of atmospheric-pressure guided streamer (plasma bullet) influence on liposomes with different composition and physicochemical properties”

Liste de Conférences

1. Journées ABioPlas, Toulouse-France, Université Paul Sabatier, 5-7 Décembre 2011

L. T. Doanh, **K. Gazeli**, M. Diatta et O. Richard, P. Svarnas, F. Clément, “Etude caractéristiques électriques d’un Jet de plasma DBD à la pression atmosphérique”

2. XXI Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG), Viana do Castelo, Portugal, July 10-14, 2012, No 198, 2pp

K. Gazeli, L. T. Doanh, F. Clément, P. Svarnas, A. Ricard, D. Duday, T. Belmonte, “Spectroscopic study of atmospheric pressure plasma jets generated with DBD in gas mixtures of He / Ar – N₂”

3. XIX International Conference on Gas Discharges and Their Applications, Beijing China, September 2-7, 2012

K. Gazeli, F. Clément, L. T. Doanh, P. Svarnas, D. Duday, C. Monge-Dauge, B. Held, “Investigation of Electrical and Thermal Characteristics of DBD-Based Plasma Jet at Atmospheric Pressure”

4. Journées du réseau Plasmas Froids, Ecully, Lyon, 9-12 Octobre 2012

K. Gazeli, C. Daugé, F. Clément, C. Noel, P. Svarnas, T. Belmonte, “Etude spectroscopique d’un jet de plasma généré en He, He-N₂ et He-O₂ et ouvert à l’air”

5. 31st ICPIG, July 14-19, 2013, Granada, Spain, PS4:072 (2013) 4pp

K. Gazeli, P. Svarnas, A. Gkelios, F. Clément, “Spatial evolution of reactive species formed during guided-streamer propagation at atmospheric pressure”

6. 19th international colloquium on Plasma Processes (CIP 2013), Paris, France, September 9-13, 2013

K. Gazeli, P. Svarnas, and F. Clément, “Optical emission study of guided streamers at atmospheric pressure”

7. Journées du GDR ABioPlas, La Rochelle, France, November 13-15, 2013

K. Gazeli, P. Svarnas, and F. Clément, “*Etude en spectroscopie d’émission d’un streamer atmosphérique guidé*”

8. 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), May 18-23, 2014, Nara, Japan

M. Dezest, **K. gazeli**, L. Chavatte, A. Negre-Salvayre, J-P. Campus, C. Penny, P. Svarnas, F. Clément, A-L. Bulteau, “*Oxidative stress damages induced by atmospheric pressure guided streamers on bacteria Escherichia coli*”

9. 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), May 18-23, 2014, Nara, Japan

M. Dezest, **K. Gazeli**, D. Quinton, S. Arbault, L. Chavatte, F. Girard, J-P. Campus, A. Valentin, K. Reybier, F. Nepveu, P. Svarnas, A-L. Bulteau, F. Clément, “*Analyses of Reactive oxygen and Reactive nitrogen species induced by atmospheric pressure guided streamers in a physiological liquid medium*”

10. 20th International Conference on Gas Discharges and their Applications, July 6-14, 2014, Orléans-France

K. Gazeli, P. Svarnas and F. Clément, “*Optical emission characteristics of guided streamers generated in helium and argon mixtures with N₂ and O₂*”

11. 32nd ICPIG, July 26-31, 2015, Iasi, Romania

A. Spiliopoulou, P. Svarnas, P. G. Koutsoukos, **K. Gazeli**, E. D. Anastassiou, “*Acinetobacter baumannii deactivation by atmospheric-pressure cold plasma in the form of “guided streamers”*”

12. 32nd ICPIG, July 26-31, 2015, Iasi, Romania

L. Asimakoulas, M. Katsafadou, P. Svarnas, K. Pachis, N. Kostazos, **K. Gazeli**, E. Mitronikas, S. G. Antimisiaris, “*Hand-sized dielectric barrier discharge reactor of floating potential electrode for cell model studies*”

Préface

La présente thèse consiste en une étude expérimentale de micro-plasmas froids générés à la pression atmosphérique avec différents réacteurs de type DBD. Les réacteurs sont alimentés avec deux alimentations, impulsionnelle et sinusoïdale. Le plasma est caractérisé électriquement et optiquement afin d'évaluer l'impact de paramètres de chaque système et de trouver des conditions pour différentes applications comme par exemple des applications biomédicales. Les dispositifs expérimentaux employés pour réaliser les expériences et les résultats obtenus sont décrits et analysés en cinq chapitres.

*Le **Chapitre 1** expose quelques notions fondamentales sur la physique et les applications de micro-plasmas froids générés à la pression atmosphérique. Plus spécifiquement, les différents plasmas reportés dans la bibliographie sont classifiés par rapport à la température, la géométrie des réacteurs, les alimentations électriques et les gaz plasmagènes employés pour la génération du plasma. Les aspects physico-chimiques principaux de ces micro-plasmas sont répertoriés. Ensuite, de nombreuses applications de micro-plasmas froids sont présentées et finalement différentes méthodes de caractérisation des micro-plasmas sont décrites.*

*Le **Chapitre 2** présente de manière détaillée les dispositifs expérimentaux, les techniques et les procédures suivies pendant cette thèse pour générer et étudier le plasma. Tout d'abord, nous montrons des manipulations effectuées avec un réacteur coaxial DBD et une alimentation pulsée (Université de Pau et des Pays de l'Adour–IPREM-LCABIE, Plasmas et applications). Dans ce cas, différents matériaux diélectriques et différents gaz plasmagènes ont été examinés afin d'étudier leur influence sur les caractéristiques électriques et optiques du plasma. Ensuite, nous décrivons des méthodes de caractérisation appliquées aux réacteurs soumis à une alimentation sinusoïdale (Université de Patras–Département de Génie Electrique et d'Informatique, Laboratoire d'Hautes Tensions). Dans ce cas, le plasma est caractérisé en fonction des matériaux diélectriques et des gaz plasmagènes de manière similaire avec le régime pulsé.*

*Les **Chapitres 3-4** présentent les résultats de l'étude expérimentale des micro-plasmas froids réalisés à la pression atmosphérique. L'influence de différents paramètres de chaque système (pulsé ou sinusoïdal) sur les caractéristiques physico-chimiques du plasma est étudiée et présentée. De plus, la compatibilité avec la biomédecine des micro-plasmas générés au moyen de différents réacteurs DBD est examinée.*

*Le **Chapitre 5** présente différentes applications effectuées dans le cadre de ce travail avec un réacteur identique fonctionnant avec les deux alimentations impulsionnelle et sinusoïdale. Ensuite, les conclusions principales déduites par cette étude expérimentale sont énumérées.*

Table des matières

Chapitre 1: Introduction Générale

1.1 Plasma à l'Univers et au Laboratoire	27
1.1.1 Notions Générales	27
1.1.2 Classification des Plasmas	29
1.1.2.1 Plasmas Thermiques (PTs).....	31
1.1.2.2 Plasmas Non-Thermiques (PNTs).....	32
1.1.3 Importance des Micro-Plasmas Froids à la Pression Atmosphérique	33
1.2 Classification des Micro-Plasmas froids à la Pression Atmosphérique	35
1.2.1 Plasma Indirect	35
1.2.2 Plasma Direct	36
1.2.3 Réacteurs-Alimentations-Gaz plasmagènes	37
1.2.3.1 Réacteurs – Configurations des Electrodes	38
1.2.3.2 Alimentations Électriques	40
1.2.3.3 Gaz Plasmagènes	40
1.3 Aspects Physico-Chimiques des Micro-Plasmas Froids à la Pression Atmosphérique	41
1.3.1 Processus Élémentaires	41
1.3.1.1 Génération des Espèces Métastables	42
1.3.1.2 Excitation Rotationnelle et Vibrationnelle des Molécules	43
1.3.1.3 Processus d'Ionisation	45
1.3.2 Mécanismes de Pert des Electrons et des Particules Chargées	46
1.3.3 Rayonnement UV, Chaleur, Charges, Espèces Réactives de l'Oxygène et de l'Azote	46
1.3.4 Relation de Micro-Plasmas à la Pression Atmosphérique avec de Streamers	49
1.4 Applications des Micro-Plasmas Froids à la Pression Atmosphérique	56
1.5 Méthodes de Caractérisation de Micro-Plasmas	58
1.6 Synopsis	60

Chapitre 2: Sources Plasmas et Outils de Diagnostique

2.1 Introduction	63
2.2 Alimentation Pulsée	65
2.2.1 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine.....	65
2.2.1.1 Configuration du réacteur.....	65
2.2.1.2 Montage expérimental.....	67
2.2.2 Deuxième réacteur étudié (R2): diélectrique en quartz.....	70
2.2.2.1 Configuration du réacteur.....	70
2.2.2.2 Montage expérimental.....	72
2.3 Alimentation Sinusoïdale	75
2.3.1 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine.....	75
2.3.1.1 Configuration du réacteur.....	75
2.3.1.2 Montage expérimental.....	76
2.3.2 Deuxième réacteur étudié (R3): diélectrique en alumine	77
2.3.2.1 Configuration du réacteur.....	77
2.3.2.2 Montage expérimental.....	79
2.3.3 Troisième réacteur étudié (R4): diélectrique en alumine	81
2.3.3.1 Configuration du réacteur.....	81
2.3.3.2 Montage expérimental.....	82
2.3.4 Quatrième réacteur étudié (R5): diélectrique en quartz	85
2.3.4.1 Configuration du réacteur.....	85
2.3.4.2 Montage expérimental.....	85
2.4 Synopsis des différentes configurations.....	86

Chapitre 3: Résultats Expérimentaux en Régime Pulsé

3.1 Introduction	89
3.2 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine.....	90
3.2.1 Influence des paramètres du système sur les caractéristiques macroscopiques des ondes d'ionisation générées en He pur	91
3.2.2 Étude des caractéristiques optiques spatio-temporelles des ondes d'ionisation générées dans He et ces mélanges avec O ₂	98
3.2.3 Caractéristiques électriques et optiques des ondes d'ionisation générées en He pur, He-N ₂ et He-O ₂	115
3.2.4 Caractéristiques électriques et optiques des ondes d'ionisation générées dans Ar, Ar-N ₂ et Ar-O ₂	121
3.3 Deuxième réacteur étudié (R2): diélectrique en quartz.....	130
3.3.1 Influence de paramètres du système sur les caractéristiques macroscopiques et microscopiques des ondes d'ionisation guidées générées dans He pur	130
A. Caractéristiques macroscopiques	130
B. Caractéristiques microscopiques	137
C. Influence de l'air atmosphérique sur les caractéristiques microscopiques des ondes d'ionisation guidées	144
3.3.2 Influence de mélanges gazeux (He-N ₂ /O ₂ et Ar-N ₂ /O ₂) sur les caractéristiques macroscopiques et microscopiques des ondes d'ionisation guidées.....	149
A. Observations macroscopiques	151
B. Identification des espèces générées dans les ondes d'ionisation guidées.....	154
C. Chimie à l'extérieur du réacteur (position P1)	154
D. Chimie dans le réacteur (position P2)	161
E. Estimation des températures rotationnelles et vibrationnelles (position P1 et P2).....	164
3.4 Synopsis – Conclusions Principales	168

Chapitre 4: Résultats Expérimentaux en Régime Sinusoïdal

4.1 Introduction	175
4.2 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine.....	175
4.3 Deuxième réacteur étudié (R3): diélectrique en alumine.....	180
4.3.1. Observations macroscopiques	180
4.3.2. Détermination de la fenêtre d'opération du réacteur pour les études optiques microscopiques	182
4.3.3. Caractéristiques des ondes d'ionisation guidées	184
4.3.4. Réactivité chimique des ondes d'ionisation guidées	191
4.3.5. Température du gaz le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation	195
4.3.6. Dépendance de la température du gaz avec les paramètres du système.....	197
4.4 Troisième réacteur étudié (R4): diélectrique en alumine	198
4.4.1. Observation des balles du plasma avec une caméra ICCD – Caractéristiques optiques spatio- temporelles.....	199
4.4.2 Étude thermique effectuée avec le réacteur R4 en fonction des paramètres électriques.....	210
4.4.3 Étude thermique en fonction de la géométrie du réacteur et de type du diélectrique (réacteurs R4 et R5).....	213
4.5 Synopsis – Conclusions Principales	215

Chapitre 5: Applications Indicatives

5.1 Introduction	221
5.2 Applications indicatives des ondes d'ionisation générées en régime impulsionnel et sinusoïdal avec le réacteur R1	221
5.2.1 Régime impulsionnel.....	221
5.2.2 Régime sinusoïdal	225
5.3 Synopsis – Conclusions Principales	229

Conclusions Générales	233
Perspectives	243
Annexe 1: Espèces émissives identifiés dans les ondes d’ionisation générées avec le réacteur R2 dans He–N ₂ /O ₂ et Ar–N ₂ /O ₂	247
Annexe 2: Evaluation de la réponse spectrale des systèmes d’analyse optique	251
A. Régime pulsé	252
B. Régime sinusoïdal	256
Annexe 3: Réactions possibles liées à la production et à la destruction des espèces identifiées dans les ondes d’ionisation générées dans He–N ₂ /O ₂ et Ar–N ₂ /O ₂	259
Annexe 4: Calcul du profil de vitesse du gaz neutre à la sortie du tube du réacteur R3	265
A. Modèle de simulation numérique	265
B. Ecoulement hydrodynamique de l’hélium dans le tube diélectrique	266
Annexe 5: Tableaux analytiques montrant les variations de différentes quantités en fonction des paramètres en régime sinusoïdal et pulsé	269
Références	271

Chapitre 1

Introduction Générale

1.1 Plasma à l'Univers et au Laboratoire

1.1.1 Notions Générales

Le terme plasma provient du mot grec "*πλάσμα*" désignant la création d'une entité modulable. Après les états les plus familiers solide, liquide et gaz, le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. Dans ce dernier état, nous avons un gaz de molécules et/ou d'atomes, de particules libres chargées et bien sûr d'électrons. Cet état est appelé "état plasma" [1]. Langmuir était la première personne à utiliser le terme pour décrire ce type de matière et la première utilisation du terme a été publiée dans l'"*Oscillations dans les gaz ionisés*" ("*Oscillations in Ionized Gases*") [2]. Par la suite, le terme plasma a été également utilisé pour décrire les gaz partiellement ionisés.

Bien que le plasma soit omniprésent dans presque toutes les activités quotidiennes, son état physique n'est toujours pas pleinement compris. Environ 99% de l'univers visible est composée de plasma. Les étoiles et l'espace interstellaire sont des exemples de plasmas. Du point de vue astrophysique locale, le soleil dans notre système solaire, l'espace interstellaire, les ionosphères de la terre et des planètes ainsi que les ionosphères de comètes, sont tous constitués de plasmas. Parce que les plasmas sont composés de particules électriquement chargées, ils sont fortement influencés par les champs électriques et magnétiques, alors que les gaz neutres ne le sont pas. D'un point de vue macroscopique les particules chargées forment un fluide électrodynamique tandis que le gaz neutre obéit aux lois thermodynamiques.

Les plasmas sur terre se produisent naturellement, mais aussi dans le laboratoire. La foudre et les aurores boréales sont les plasmas naturels le plus fréquemment observés sur la Terre (voir **Figure 1.1**). La génération et la stabilisation de plasmas de laboratoire et industriels n'est pas facile, mais elle est très prometteuse pour de nombreuses applications. Le plasma se compose d'un grand nombre d'espèces différentes telles que des électrons, des ions positifs et négatifs, des radicaux libres et des atomes/molécules dans l'état fondamental ou supérieur sous toutes les formes d'espèces excitées (par exemple métastables) tels que présentés dans la **Figure 1.2**. Il peut exister sur une très large gamme de température et de pression. Il peut être produit à basse pression ou à la pression atmosphérique par couplage d'énergie à un milieu gazeux par plusieurs moyens tels que mécaniques, thermiques, chimiques, par rayonnement, par application d'une tension électrique ou des ondes électromagnétiques. C'est donc un environnement chimique et énergétique qui combine particules et rayonnements de natures diverses, une source importante de processus chimiques non disponible normalement dans d'autres états de la matière.

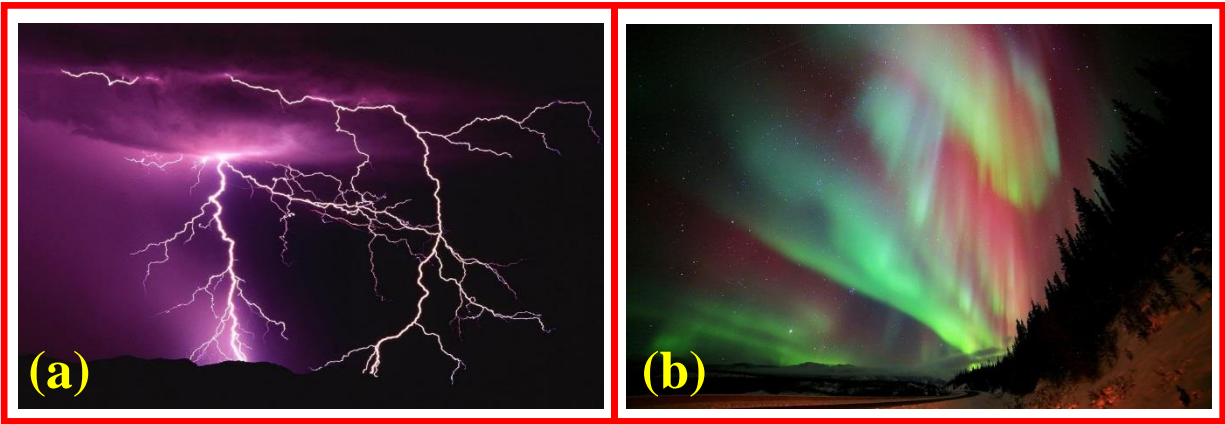


Figure 1.1. *Plasmas naturelles observés à la Terre: (a) La foudre et (b) Aurore Boréale*

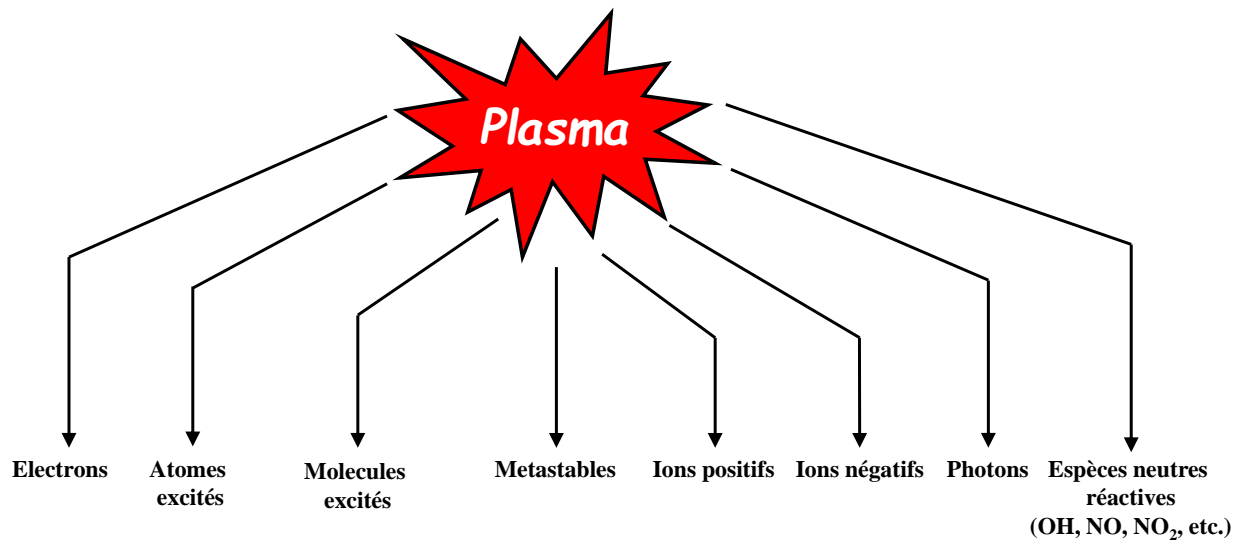


Figure 1.2. *Les différentes espèces engendrées à l'intérieur du plasma.*

La chimie des plasmas est aujourd'hui un secteur de la science et de l'ingénierie en expansion rapide, ayant diverses applications, y compris la synthèse thermonucléaire, la micro-fabrication dans l'électronique, les lasers, le traitement des matériaux (par exemple le traitement de fibres et de films de polymères avant de les peindre), la biomédecine et beaucoup d'autres, comme la production d'ozone et les téléviseurs plasma. Les plasmas offrent deux caractéristiques principales pour des applications pratiques: i) ils peuvent avoir des températures et des densités d'énergie supérieures à celles produites par les méthodes chimiques et ii) ils peuvent produire des espèces énergétiques (par exemple, O, OH, NO, NO₂, etc.) qui initient des réactions chimiques compliquées difficile à obtenir avec des mécanismes chimiques ordinaires. Les systèmes plasma

peuvent être essentiellement loin de l'équilibre thermodynamique, en maintenant la température du milieu aussi bas que la température ambiante. Cette caractéristique est importante quand le plasma vient en contact avec des surfaces sensibles à la chaleur. En plus, le plasma peut fournir une amélioration de l'efficacité dans les méthodes de traitement des matériaux et très souvent peut réduire l'impact environnemental par rapport aux procédés plus classiques [1,3].

Du point de vue pratique, toutes les particules ne sont pas nécessairement ionisées dans le plasma; une condition commune dans la chimie du plasma est que les gaz soient partiellement ionisés. Le degré d'ionisation (c'est à dire, le rapport de la densité des espèces chargées principales à celui de gaz neutre) dans les systèmes plasma chimiques classiques est dans la gamme 10^{-7} - 10^{-4} [3]. Lorsque le degré d'ionisation est proche de l'unité, ce plasma est appelé plasma ***complètement ionisé***. Les plasmas ***complètement ionisés*** sont classiques pour les systèmes de plasma thermonucléaire comme les *TOKAMAKS*. Lorsque le degré d'ionisation est faible, le plasma est dit ***faiblement ionisé*** [3].

Pour caractériser le plasma, l'application des statistiques de quasi-équilibre et de la thermodynamique exige une compréhension claire des concepts de ***l'Équilibre Thermodynamique Complet*** (ETC) et ***l'Équilibre Thermodynamique Local*** (ETL). L'ETC est lié à un plasma uniforme, dans lequel toutes les propriétés du plasma sont des fonctions sans ambiguïté de la température. Cette température est supposée être homogène et identique pour tous les degrés de liberté, tous les composants et pour toutes les réactions possibles. Un plasma dans des conditions d'ETC ne peut pas être réalisé en pratique dans un laboratoire. Concernant l'ETL, il n'est pas nécessaire que le rayonnement soit en équilibre et le plasma thermique est considéré optiquement mince, c'est-à-dire que la loi de Stefan Boltzmann (cf. $J = \sigma T^4$) ne peut pas être appliquée sans considérer un coefficient d'émission ε (cf. $J = \varepsilon \sigma T^4$). Les processus de collision (non radiatifs) sont nécessaires pour assurer localement l'équilibre similairement à celui décrit précédemment pour l'ETC avec une seule température T , et peuvent différer de point à point dans l'espace et le temps. Plus de détails pour les conditions d'ETC et d'ETL peuvent être trouvés dans la référence [3].

1.1.2 Classification des Plasmas

En général, les plasmas peuvent être divisés en deux catégories principales [4], c'est à dire, **a)** des plasmas à haute température et **b)** des plasmas à basse température qui incluent les décharges dans les gaz. Comme dans n'importe quel gaz, la température dans le plasma est déterminée par les

énergies moyennes (de translation, de rotation, de vibration et celles liées à l'excitation électronique) des particules de plasma (neutres et chargées) et de leurs degrés de liberté pertinents. Ainsi, les plasmas, comme des systèmes de composants multiples, sont capables de présenter plusieurs températures à l'équilibre. Dans les décharges électriques ordinaires pour la génération de plasma du laboratoire, l'énergie du champ électrique est d'abord accumulée par les électrons et elle est ensuite communiquée via les collisions des électrons avec les particules lourdes [3].

Non-Thermal (NT) Plasmas		Thermal Plasmas
"Cold" Non-Thermal Plasmas	Translational "Hot NT" Plasmas	
$T_i \approx T_g \approx 300 \dots 400 \text{ K}$ $T_i \ll T_e < 10^5 \text{ K} (10 \text{ eV})$	$T_i \ll T_e \leq 10^4 \dots 10^5 \text{ K}$ $T_i = T_g \leq 4 \cdot 10^3 \text{ K}$	$T_i \approx T_g \approx T_e$ $T_x < 5 \cdot 10^3 \dots 10^4 \text{ K}$
[1] Barrier discharges	[5] Gliding Arc	[8] Arc
[2] Coronas	[6] Arc jet	
[3] Microplasmas-Arrays	[7] Plasma Torch	
[4] Plasma jets		

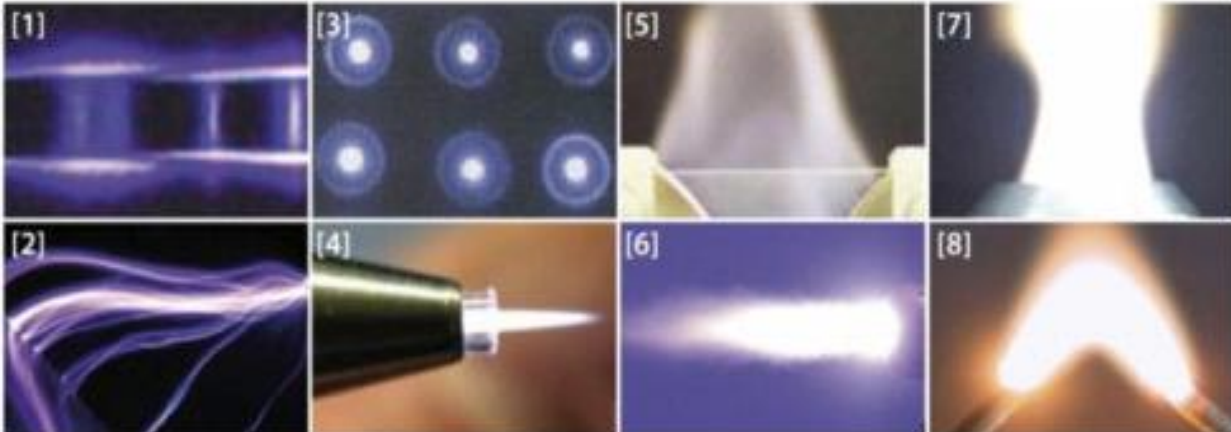


Figure 1.3. Plasmas thermiques et non-thermiques à la pression atmosphérique [5].

Dans les plasmas haute température, les espèces actives (électrons, ions, neutres) sont dans un état d'équilibre thermique. Concernant les plasmas de basse température générés à la pression atmosphérique, ils sont classifiés en plasmas thermiques (PTs—aussi connus dans la littérature comme plasmas quasi-équilibres) qui sont dans un état d'ETL, et en plasmas non thermiques (PNTs) [3,4], qui peuvent être encore divisés en "PNTs chauds" et en "PNTs froids" [5]. Cette

distinction est illustrée à la **Figure 1.3**, où des exemples typiques représentant des sources de plasmas thermiques et non thermiques à la pression atmosphérique sont donnés [5]. Les caractéristiques principales des plasmas thermiques et non-thermiques sont listées ci-dessous.

1.1.2.1 Plasmas Thermiques (PTs)



Figure 1.4. Exemples typiques industriels de torches de plasma: (a) Retro Systems LLC and (b) Hypertherm Inc.

Les PTs sont typiquement caractérisés par un état d'équilibre, ou très proche de l'équilibre, entre les électrons, les ions et les neutres comme le montre la **Figure 1.3** ($T_e=T_i=T_g$ respectivement). Des exemples de plasmas thermiques industriels communs sont les torches de plasma (voir **Figure 1.4**). Ces plasmas de haute température produisent des flux élevés de chaleur pour le traitement des matériaux et pour la stérilisation de déchets (déchets toxiques, déchets industriels, etc.). Mais pour d'autres et nombreuses applications technologiques, la température élevée des PTs n'est ni nécessaire ni souhaitée et dans certains cas devient même prohibitive (par exemple pour le traitement de matériaux sensibles à la chaleur). Dans ces domaines d'application, les plasmas froids deviennent plus adaptés. Vers cette direction, la présente thèse examine les caractéristiques électriques et optiques de plasmas froids générés avec différents réacteurs et à la pression atmosphérique.

1.1.2.2 Plasmas Non-Thermiques (PNTs)

Les PNTs sont généralement des décharges qui ne sont pas en équilibre thermodynamique. En général, ils comprennent de façon caractéristique tous les gaz partiellement ionisés qui contiendront des électrons, des ions, des atomes neutres et/ou des molécules. Dans les PNTs, les températures des électrons et des autres espèces diffèrent sensiblement, c'est à dire, $T_e > T_v \approx T_r \approx T_g$ pour les plasmas PNTs chauds, et $T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T_g$ pour les plasmas PNTs froids [3,5]. Cela signifie que la température des électrons (T_e) est la plus élevée dans le système, suivie par la température de l'excitation vibrationnelle des molécules (T_v). Dans les plasmas froids, la température la plus basse est généralement celle des espèces neutres lourdes (T_g , température de degrés de liberté de translation ou simplement la température du gaz), des ions (T_i), ainsi que des degrés de liberté de rotation de molécules (T_r). Ceci est possible parce que la plupart de l'énergie électrique est canalisée principalement sur la composante électronique du plasma, produisant ainsi des électrons énergétiques au lieu de chauffer le gaz entier. Dans cet état, l'équilibre thermodynamique entre les électrons et les ions n'est pas atteint. La température électronique est d'environ $1 \text{ eV} \approx 11.600 \text{ K}$ [3], alors que la température du gaz peut être proche de la température ambiante [3,5] ($\sim 0.026 \text{ eV}$). C'est principalement pour cette raison que certains plasmas froids fonctionnent à la température ambiante.

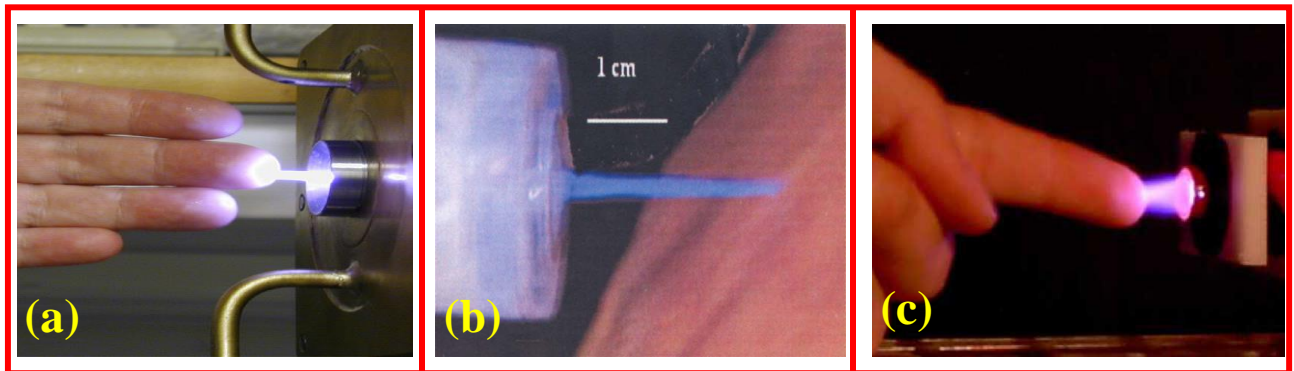


Figure 1.5. *Plasmas froids à la pression atmosphérique en contact avec la peau humaine [6, 11, 12].*

Dans le domaine des plasmas non thermiques, le terme plasma froid a été utilisé dans de nombreux travaux [6-14] pour décrire des décharges qui fonctionnent à des températures proches de la température ambiante et à la pression atmosphérique. Les caractéristiques remarquables du

plasma froid (forte nature hors-équilibre thermodynamique, basse température de gaz, production d'espèces chimiques réactives), offrent un énorme potentiel pour l'utiliser dans une large gamme d'applications et spécifiquement biomédicales. Des exemples typiques de sources de plasmas froids fonctionnant à la pression atmosphérique et proposées pour des applications biomédicales, sont présentés à la **Figure 1.5** [6,11,12].

Hormis la température, les plasmas générés en laboratoire peuvent être classés par rapport à la pression de fonctionnement. Ainsi, les décharges peuvent être produites soit **a)** à basse pression ou **b)** à haute pression. Les décharges luminescentes à basse pression présentent un grand intérêt dans la recherche fondamentale, ainsi que dans la technologie de l'industrie et des matériaux microélectroniques. Mais, ces plasmas doivent être contenus dans des cellules étanches coûteuses (réacteurs à vide massifs) ce qui les rend onéreux et chronophages. En outre, la densité de particules actives est relativement faible [4]. Par conséquent, une des tendances récentes se concentre sur le développement de nouvelles sources de plasma, qui fonctionnent à la pression atmosphérique. Les avantages économiques et opérationnels à la pression d'une atmosphère ont conduit au développement d'une variété de sources de plasma atmosphérique pour plusieurs applications scientifiques et industrielles.

Concernant les plasmas produits et testés dans le cadre de cette thèse, ces derniers sont générés à la pression atmosphérique avec des réacteurs de petites dimensions (leurs dimensions varient de quelques micromètres jusqu'à quelques millimètres). Le terme micro-plasma, souvent utilisé [10,13-15] pour décrire de tels dispositifs, est donc adopté ici. Par conséquent, les micro-plasmas sont au moins un ordre de grandeur plus petits que les décharges classiques de basse pression utilisées pour le traitement des matériaux dans la microélectronique. Les caractéristiques principales des micro-plasmas froids à la pression atmosphérique sont examinées dans les sections suivantes.

1.1.3 Importance des Micro-Plasmas Froids à la Pression Atmosphérique

Les micro-plasmas froids à la pression atmosphérique présentent une importance technique très pratique. Contrairement aux plasmas de basse ou de haute pression, le traitement n'est pas effectué dans une cellule assurant qu'un niveau spécifique de la pression soit maintenu. En tant que tel, des

dispositifs de plasmas atmosphériques sont facilement incorporés dans des lignes de production. Les plasmas atmosphériques sont générés en délivrant un courant électrique dans un gaz. Parce que les gaz utilisés à la pression atmosphérique et à la température ambiante sont intrinsèquement isolants, un grand nombre de particules chargées doit être généré pour surmonter cette propriété isolante et les rendre conducteurs. Ceci va ainsi créer une décharge et aboutir à la formation d'un plasma.

L'application du plasma aux différents objets 3D (cf. films, mousses, tissus, feuilles, etc.), fonctionnalise leurs surfaces et permet aux encres, aux revêtements, aux colorants et aux peintures d'adhérer aux matériaux thermosensibles qui ne peuvent pas être traités efficacement et économiquement par des méthodes respectant l'environnement [4]. En outre, la biologie et la médecine sont de nouveaux domaines de plasmas non thermiques et de l'ingénierie qui se développent rapidement.

Les réacteurs les plus communs proposés pour la production de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique sont conçus sur le principe des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) (voir ci-dessous). Ces caractéristiques opérationnelles sont présentées comme suit:

- Les DBDs produisent une décharge stable, homogène et uniforme à la pression atmosphérique.
- Elles fonctionnent avec une alimentation sinusoïdale, pulsée, Radio Fréquence (RF) et Micro-Ondes (MO).
- Le gaz ionisé sort par l'orifice du tube où il est dirigé sur le substrat et, par conséquent utilisé pour le processus applicatif en aval.
- La présence du diélectrique limite le courant entre les électrodes de la DBD et par conséquent le passage à l'arc est évité.
- La température du gaz reste faible, permettant un traitement délicat de la surface sans dommage thermique.
- Les DBDs présentent une grande similarité avec la décharge DC luminescente à basse pression et de ce fait, peuvent être utilisées dans les applications des matériaux.

Les caractéristiques ci-dessus donnent à ces configurations la possibilité d'être utilisés dans un grand nombre d'applications telles que le traitement des matériaux, la biomédecine, le nettoyage de grandes pièces industrielles, la stérilisation de l'équipement et de surfaces chirurgicales hospitaliers et dentaires, l'industrie du textile, l'agroalimentaire, etc.

1.2 Classification des Micro-Plasmas froids à la Pression Atmosphérique

Selon la nature du traitement, les plasmas froids à la pression atmosphérique sont en général classés en deux catégories principales, à savoir, les *plasmas* « *indirects* » et « *directs* ». En outre, une distinction peut être faite en fonction des principaux paramètres de fonctionnement de chaque système, tels que la géométrie–configuration des électrodes du réacteur, le type d'alimentation et le gaz de travail, utilisés pour générer un plasma. Les caractéristiques principales associées avec les plasmas « directs » et « indirects » sont présentées tout d'abord (1.2.1-1.2.2), tandis que le classement en fonction des autres paramètres se fait séparément dans la Section 1.2.3.

1.2.1 Plasma Indirect

Le *plasma* « *indirect* » est un mélange de particules (électrons, ions, espèces neutres et excitées comme les espèces métastables, etc.) générées dans une décharge formée avec des configurations de type DBD. Dans ce cas, la majorité des espèces chargées est limitée dans la région entre les électrodes, tandis que seulement les espèces neutres (à l'état fondamental et excité) sont transportées dans la zone de traitement par le flux gazeux. Ceci est connu sous le terme de post-décharge à la pression atmosphérique ou « *afterglow* ». Des exemples représentatifs sont présentés dans la **Figure 1.6** [16-18].

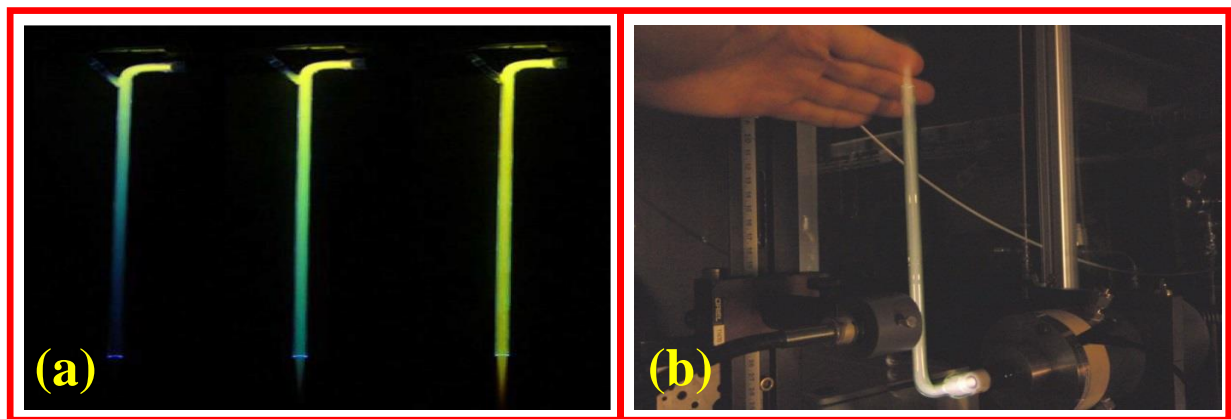


Figure 1.6. *Plasmas indirects typiques (post-décharges)* [16-18].

1.2.2 Plasma Direct

L'exemple le plus représentatif de *plasma direct*, est la décharge à barrière diélectrique avec une électrode flottante (FE-DBD). Celle-ci est une décharge non-thermique à la pression atmosphérique utilisant la cible de traitement comme une électrode qui participe à la création de la décharge. Des exemples caractéristiques des FE-DBDs sont donnés dans la **Figure 1.7** [19,20]. Le plasma dans ce cas est compris entre la surface diélectrique de l'électrode connectée à la haute tension et la surface de cible traitée. Le contact direct avec le plasma apporte des particules chargées énergétiques à l'interface de la cible. Un autre type de plasma direct est le "jet de plasma à la pression atmosphérique" (APPJ) ou "balle de plasma" d'abord utilisé dans la référence [21]. Des exemples typiques d'APPJs sont présentés dans la **Figure 1.5** [6,11,12] et la **Figure 1.8** [22,23]. Dans ce cas, en plus des espèces neutres, des espèces chargées sont également générées dans la région de post-décharge pouvant atteindre la surface à traiter suivant des processus de propagation d'ondes d'ionisation. Bien qu'une décharge FE-DBD soit également très prometteuse, pratique et économique pour des applications et de la recherche fondamentale, cette thèse est principalement axée sur les caractéristiques des réacteurs de type APPJ qui attirent un intérêt scientifique et applicatif important.

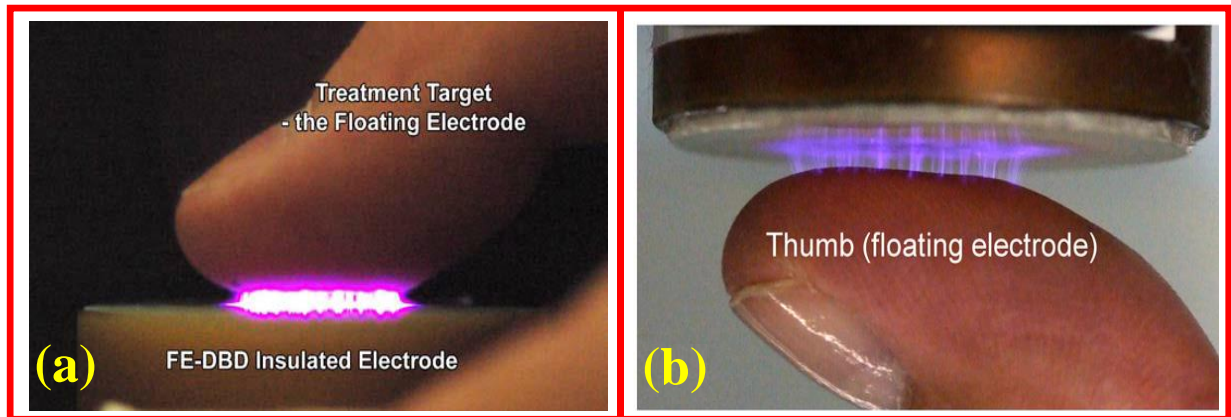


Figure 1.7. Exemples représentatifs des FE-DBDs rapportés à la littérature [19-20].

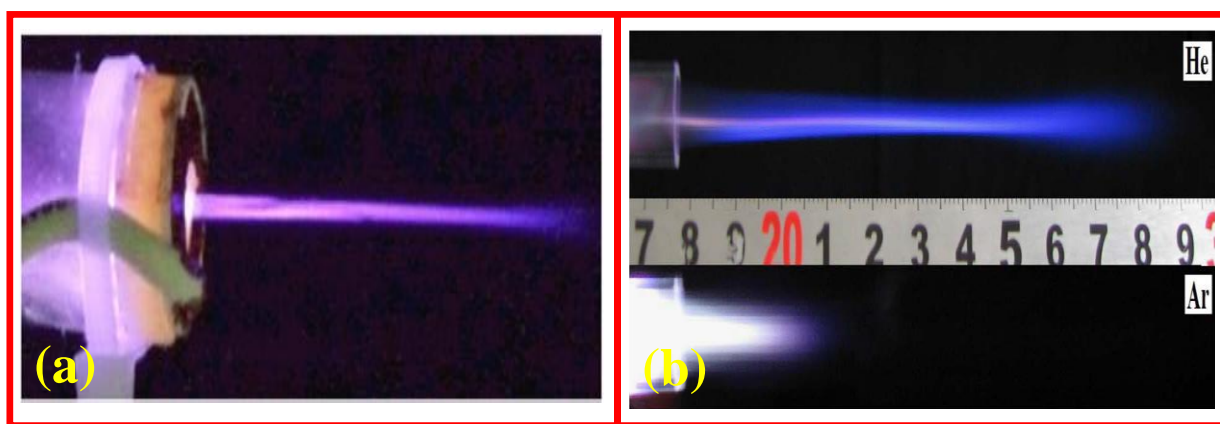


Figure 1.8. Exemples représentatifs des jets de plasma à la pression atmosphérique [22-23].

Pour les divers systèmes APPJs rapportés dans la littérature, différentes descriptions peuvent être trouvées. L'essentiel de cette variabilité est issue de la terminologie utilisée pour définir le principe et/ou les caractéristiques physiques/électriques du plasma. Des exemples caractéristiques sont les termes micro-plasma jet [13-15,24-26], plasma jet [7-10,12,21,23,27-32], plasma microjet [33-36], plasma gun [37], plasma pencil [6,38,39], plasma needle [40-44], plasma plume [6,32,45-49], plasma bullet ("balle de plasma") [21-23,50-59], plasma torch [60-64] juste pour ne nommer que les plus courants. Malgré tous ces différents noms, le mécanisme physique régissant ces décharges, accepté par de nombreux auteurs, consiste en la formation et la propagation d'ondes d'ionisation guidées au travers d'un tube diélectrique ("balles de plasma") [54-59,65-69].

1.2.3 Réacteurs-Alimentations-Gaz plasmagènes

En tenant compte des paramètres de fonctionnement du système (variables externes) tels que la composition du gaz et son débit, la puissance électrique, la fréquence et la géométrie du réacteur, un classement supplémentaire des plasmas froids à la pression atmosphérique peut être réalisé. Les différents réacteurs, alimentations et gaz proposés dans la littérature pour la production de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique, sont donnés aux paragraphes 1.2.3.1-1.2.3.2. Ceux-ci peuvent être adoptés à diverses applications-procédés. Les procédés sont déterminés par des variables internes, c'est-à-dire, les densités et les flux des électrons et des ions, la température des électrons et des molécules neutres/ionisées et les radicaux libres produits dans le plasma. La compréhension et le contrôle de la relation entre les variables internes et les externes sont cruciaux afin de développer des réacteurs adoptés aux différentes applications.

1.2.3.1 Réacteurs – Configurations des Electrodes

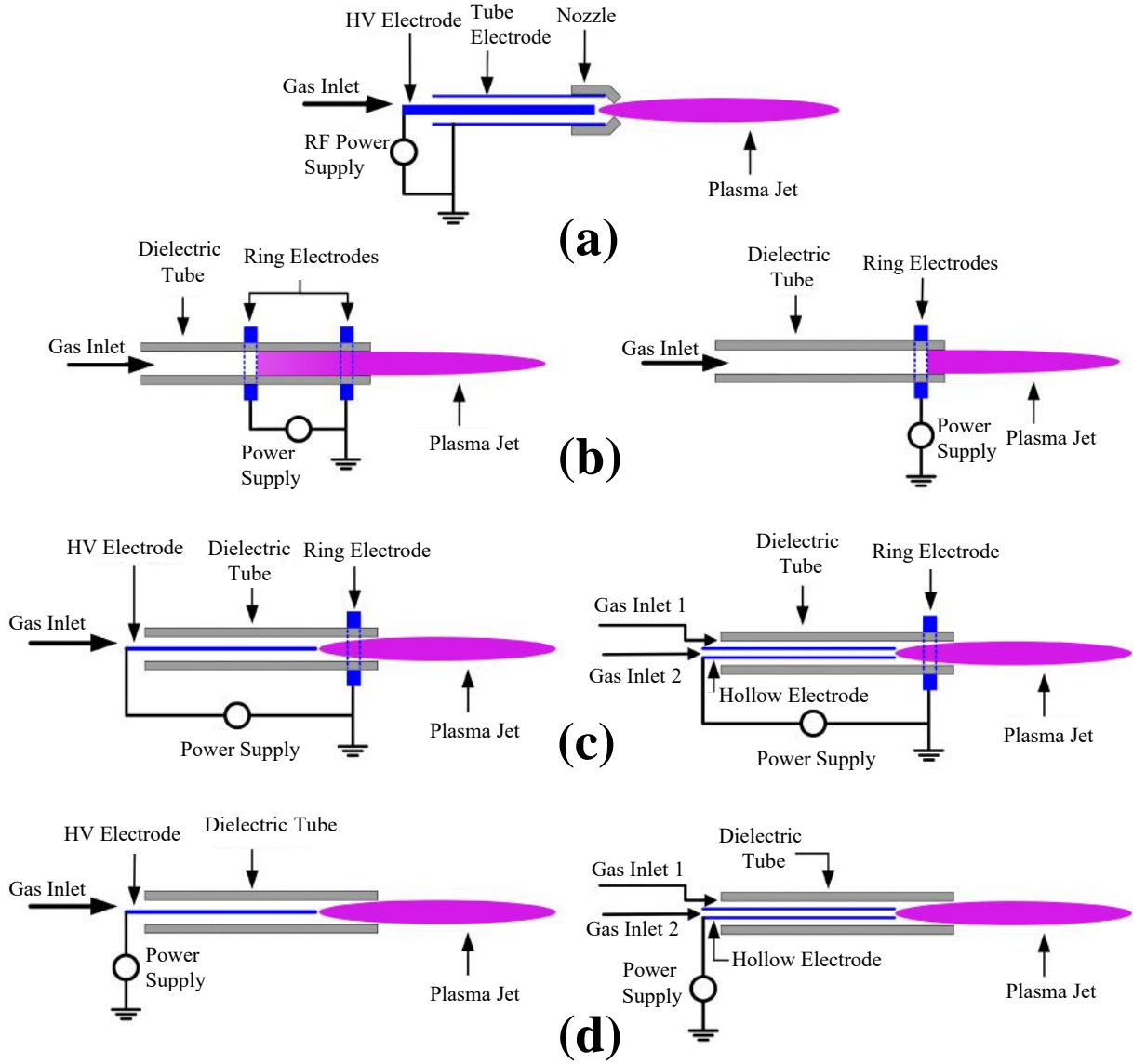


Figure 1.9. Exemples caractéristiques des réacteurs basés sur la configuration DBD, souvent utilisés pour générer un jet de plasma à la pression atmosphérique [52]: (a) jet sans diélectrique, (b) jet de plasma DBD, (c) jet de plasma DBD-semblable, (d) jet de plasma avec une seule électrode.

Pendant les deux dernières décennies, un effort a été fait pour générer des plasmas à une pression élevée, de préférence à proximité de la pression atmosphérique. Ceci est une tâche difficile en raison de l'instabilité et le risque d'une transition à l'arc. Aujourd'hui, plusieurs approches sont

effectuées pour produire des plasmas non thermiques (froids) à la pression atmosphérique avec différents types de réacteurs. Ces configurations sont conçues sur la configuration DBD. Les caractéristiques principales et les géométries d'une décharge DBD sont données dans les paragraphes suivants.

La DBD est un type spécifique de décharge électrique, qui fournit un plasma fortement hors-équilibre à la pression atmosphérique et à la température de gaz modérée [3,70]. Elle est produite dans un dispositif constitué de deux électrodes dont, au moins une est recouverte d'une couche diélectrique placée dans le trajet de courant entre les électrodes métalliques. La présence d'une ou plusieurs couches isolantes sur/ou entre les deux électrodes est l'un des moyens les plus simples pour limiter le courant et former des décharges à la pression atmosphérique hors-équilibre. En raison de la présence d'un couplage capacitif, des tensions variant dans le temps sont nécessaires pour produire une DBD. Une différence importante entre le cas classique et une décharge DBD est que, dans les DBDs, l'électrode et la décharge sont séparées par une barrière diélectrique, ce qui arrête la croissance de courant et empêche la formation d'étincelle [1,3].

Les plasmas froids générés par des réacteurs DBD peuvent être produits dans divers milieux gazeux avec une décharge électrique de haute fréquence et de haute tension. Les couches diélectriques, en plus de protéger les électrodes, jouent également un rôle critique dans la détermination des caractéristiques de la décharge. Une accumulation de charges sur les surfaces diélectriques crée un potentiel électrique qui s'oppose à la tension appliquée et, en conséquence, limite le courant de la décharge et empêche la transition à l'arc. En même temps, la charge de la surface accumulée pendant une demi-période, favorise la répartition de la décharge dans la demi-période suivante. Ce double rôle des charges de surface conduit généralement à la filamentation de la décharge, qui est caractérisé par des pics de courant d'une durée beaucoup plus courte que la période d'excitation AC [71].

Enfin, les réacteurs basés sur la configuration DBD peuvent être fabriqués dans de nombreuses géométries. Les configurations typiques sont planes, en utilisant des plaques ou des barres parallèles séparées par une ou deux barrières diélectriques [70,71]. De plus, avec des configurations coaxiales, une électrode peut-être positionnée dans une autre et la barrière diélectrique est placée entre elles. Les réacteurs coaxiaux sont remplis à la pression atmosphérique avec un gaz rare ou un mélange gazeux (par exemple, hélium, argon, néon, hélium-oxygène/azote, etc.). Les diélectriques souvent employés dans ces modèles sont le verre, l'alumine (Al_2O_3), le

quartz ou d'autres matériaux ayant de faibles pertes diélectriques et une forte rigidité au claquage. La distance entre les électrodes est de 0,1 mm jusqu'à 30 mm [4]. Certaines configurations APPJs basées sur la configuration DBD souvent rencontrés dans la littérature, sont représentées dans la **Figure 1.9** [52]. Enfin, comme déjà mentionné, entre les décharges "non-traditionnels" mais très intéressantes, nous soulignons les FE-DBDs (**Figure 1.7**) [19,20]. Des telles décharges fournissent évidemment des possibilités très intéressantes pour les applications de plasma direct en biomédecine et au traitement des matériaux.

1.2.3.2 Alimentations Électriques

Les alimentations utilisées pour générer un plasma à la pression atmosphérique, fournissent un courant direct (DC) ou un courant alternatif en fréquences audibles (AC), en radio fréquences (RF) et en micro-ondes (MW). Les alimentations DC et AC génèrent des décharges associées aux électrodes tandis que les systèmes RF et MW produisent des décharges à couplage inductif avec ou sans électrodes. L'ionisation du gaz plasmagène à la pression atmosphérique, est réalisée par l'application d'un champ électrique en utilisant une des trois fréquences de la source, c'est à dire, en dessous de 100 kHz, RF à 13,56 MHz ou MW à 2,45 GHz. En ce qui concerne la forme de la tension appliquée, on trouve dans la littérature des plasmas sous tension sinusoïdale en kHz [13-15,21,23,26,29-31,36,50,72-76], DC [8,34], impulsionnelle [6,9,12,22,30,33,46,48,49,55,58,77-84] en kHz, RF [14,24,25,28,44,60 , 88-91] et MW [63,64,85-87].

1.2.3.3 Gaz Plasmagènes

Un paramètre majeur qui peut définir les caractéristiques uniques du plasma, est le gaz de fonctionnement et son débit, ce qui dans la plupart des cas est mesuré en unités slm (litres standard par minute). Chaque gaz offre la possibilité de créer un environnement chimique unique ce qui rend les plasmas utiles pour des applications distinctes. Néanmoins, il faut signaler que les micro-plasmas fonctionnent principalement avec des gaz nobles. Ainsi, parmi les nombreux réacteurs rapportés, on trouve des réacteurs utilisant l'hélium (He) [6,9,22,23,26,29,30,40-42,48-50,61,62,66,68,74-77,92-94], l'argon (Ar) [21,23,24,31,33,63,64,81,85,87,89-91,95], le néon (Ne) [15,31,37,95] et le krypton (Kr) [95] comme gaz vecteurs. En plus d'offrir une chimie simple et une température proche de l'ambiante (un aspect critique dans certaines applications), ces gaz facilitent fortement les processus d'ionisation/excitation par rapport à l'air pur sous le même champ électrique réduit appliqué [57]. Cela ne signifie pas pour autant que les systèmes utilisant de l'air

comme gaz d'opération n'existent pas. De tels exemples peuvent être trouvés dans les références [8,64,96].

Parfois, au lieu d'utiliser juste un gaz noble, des mélanges gazeux peuvent être utilisés en combinant les gaz rares avec des gaz moléculaires comme additifs. De tels gaz-additifs sont, par exemple, l'oxygène (O_2) [34,38,58,61,75,79,88,97,98] et/ou l'azote (N_2) [33,99-102]. La quantité de gaz moléculaires qui peut être ajouté se limite souvent à quelques pourcentages du débit total. En fait, la plupart des sources des micro-plasmas ne peuvent pas générer de décharges pour des concentrations élevées de gaz moléculaires [71]. Le gaz réactif peut être introduit en amont (avant le réacteur) ou en aval (dans la post-décharge). L'ajout des gaz réactifs dans la post-décharge est dans certains cas avantageux technologiquement car il empêche la contamination de la source de plasma. De plus, la chimie du plasma peut être modifiée de manière significative [34,72,80,83,91,102,103] et un milieu chimiquement riche en phase gazeuse peut ainsi être obtenu. Des exemples caractéristiques des espèces réactives sont le NO, les radicaux OH et O et les molécules oxydantes à l'état fondamental tels que l'ozone (O_3) et les peroxydes (H_2O_2) [103-105]. Le rôle des espèces métastables dans le plasma est également important [95,99,106-110] parce qu'elles peuvent transporter de l'énergie en aval intervenant ainsi dans les processus chimiques à l'extérieur du réacteur. En jouant ainsi avec le type de gaz et son débit, il est possible de modifier les caractéristiques physicochimiques (voir ci-dessous) de l'APPJ.

1.3 Aspects Physico-Chimiques des Micro-Plasmas Froids à la Pression Atmosphérique

Cette section présente les caractéristiques principales physico-chimiques des micro-plasmas froids à la pression atmosphérique. Les processus élémentaires/réactions qui ont lieu pour produire les différentes espèces de plasma sont présentés également.

1.3.1 Processus Élémentaires

Les processus élémentaires qui se déroulent dans une décharge de plasma peuvent être généralement divisées en deux catégories, à savoir, les *collisions élastiques* et les *inélastiques* [3]. Les *collisions élastiques* sont celles pour lesquelles les énergies internes des particules ne changent

pas; par conséquent, l'énergie cinétique totale est conservée. Toutes les autres collisions, comme par exemple l'ionisation, ne sont pas élastiques. La plupart des *collisions inélastiques*, sont dues à un transfert de l'énergie cinétique de particules en énergie interne. Parfois, cependant, l'énergie interne des atomes ou des molécules excités peut être transférée en énergie cinétique (en particulier, en énergie cinétique des électrons du plasma). Ces processus élémentaires sont généralement appelés *collisions superélastiques* [3]. Les processus élémentaires peuvent être décrits en termes de six paramètres principaux de collision, à savoir la section efficace, la probabilité, le libre parcours moyen, la fréquence de collision, le taux de réaction et le coefficient de taux de réaction. La caractéristique la plus fondamentale de tous les processus élémentaires est la section efficace [3]. Les processus élémentaires cruciaux dans les plasmas froids à la pression atmosphérique conduisant à la génération des espèces importantes, sont décrits ci-dessous.

1.3.1.1 Génération des Espèces Métastables

Considérons un atome ou une molécule dans un état excité. Si la transition radiative à un niveau d'énergie plus faible est interdite par les règles de sélection, la durée de vie des particules excitées peut être beaucoup prolongée en raison de l'absence de transition spontanée. Ces états sont appelés les états excités métastables et leur importance a été examinée par dans différents rapports [95, 99, 106-110]. En raison de leur longue durée de vie, les métastables sont capables d'accumuler l'énergie nécessaire de la décharge et de contribuer de manière significative à la cinétique de différentes réactions chimiques dans le plasma. Il convient de noter que les métastables peuvent perdre leur énergie non seulement par rayonnement, mais aussi au moyen de différents processus de collision [1].

La durée de vie des métastables peut être très longue et elle peut contribuer à l'activation des processus chimiques du plasma [1]. De plus, leur énergie d'excitation peut être très faible (parfois moins de 1 eV); par conséquent, leur concentration dans des décharges électriques peut être élevée. En outre, ils stockent de l'énergie pendant de longues périodes de temps ce qui les rend disponibles pour les réactions chimiques. Un exemple d'un état métastable important pour la production de différentes réactions dans le plasma, est le métastable He (2^3S) avec une énergie de 19.8 eV. D'autres exemples sont les métastables $O_2(^1\Delta)$ (~1 eV) et $N_2(A)$ (~ 6 eV) [111].

1.3.1.2 Excitation Rotationnelle et Vibrationnelle des Molécules

Dans les plasmas de basse température, des molécules neutres et des ions moléculaires sont présents. En raison de leur structure complexe (les états électroniques excités ainsi que les états fondamentaux incluent des niveaux de vibration et des niveaux de rotation), les spectres moléculaires sont riches en bandes d'émission. Chaque niveau est spécifié par son état électronique et ses nombres quantiques de vibration et de rotation (v et J respectivement). Le spectre dans les régions visible et ultraviolet correspond essentiellement aux transitions électroniques accompagnées également par des changements d'énergie vibrationnelle et rotationnelle. En conséquence, les spectres apparaissent sous une forme de bandes électroniques-vibrationnelles qui, pour chaque paire de niveaux de vibration, sont constitués de structures rotationnelles avec différentes branches de rotation (branches P-, Q- et R-) [112,113]. Les densités des niveaux de rotation et de vibration des états excités électroniques d'une molécule, sont généralement caractérisées par des températures de rotation et de vibration qui sont des paramètres clés pour les applications des plasmas.

La structure rotationnelle d'une molécule excitée contient ainsi des informations sur la température de rotation (T_{rot}). Pour un état excité, celle-ci peut être obtenue à partir d'un graphique de Boltzmann des branches P, Q et R de la bande rotationnelle [112]. Pour cela, les forces des raies, les poids statistiques et l'altération des intensités par l'influence du spin nucléaire, doivent être considérés [112]. Si la structure rotationnelle n'est pas bien résolue et que les lignes ne sont pas clairement identifiées, une simulation des spectres par ordinateur peut être effectuée en utilisant la température rotationnelle T_{rot} comme paramètre. La comparaison des spectres expérimentaux avec ceux théoriques permet alors dans certains cas de déterminer T_{rot} . Si la population rotationnelle provient uniquement de collisions de particules lourdes, T_{rot} représente la température du gaz (T_g). Cette méthode est utilisée comme diagnostic de la température du gaz dans des plasmas à basse température et fonctionne très bien en particulier avec la lourde molécule N_2 . La température du gaz, qui est défini comme la température cinétique (translationnelle) des particules lourdes dans les plasmas hors-équilibre générés à la pression atmosphérique, peut ainsi être estimée à partir de la température rotationnelle. Ceci est possible car, en raison des faibles énergies nécessaires pour l'excitation rotationnelle et les temps de transition courts, les molécules excitées dans des états rotationnels ont le temps de s'équilibrer avec les espèces neutres de façon que leur distribution rotationnelle reflète celle des espèces neutres dans le plasma [111]. En effet, l'écart entre les niveaux rotationnels voisins (typiquement quelques milli-eV) d'une bande vibrationnelle est petit

par rapport l'énergie translationnelle des espèces neutres (cf. 0.033 eV à 400 K). Ainsi, nous pouvons estimer la T_g à partir de la T_{rot} étant donné que les espèces excitées présentent une durée de vie qui dépasse le temps de relaxation rotationnelle et que la fréquence des collisions est suffisamment élevée. Pour une bande vibrationnelle obtenue expérimentalement, dans une courte région spectrale, plusieurs dizaines de raies rotationnelles se développent. Ainsi, pour obtenir une distribution rotationnelle bien résolue, un spectromètre à haute résolution est nécessaire. Dans ce travail, pour estimer la température du gaz, des spectres rotationnels en haute résolution sont ajustés avec leurs correspondants synthétiques générés à l'aide d'un code développé sous Matlab® d'après la théorie décrite à la référence [114].

L'excitation vibrationnelle constitue un des processus élémentaires les plus importants dans les plasmas froids. Elle est responsable pour la majeure partie de l'échange d'énergie entre les électrons et les molécules, et elle contribue significativement dans la cinétique des processus chimiques des plasmas [1]. Les électrons ayant des énergies d'environ 1 eV transfèrent essentiellement la plupart de l'énergie aux molécules et ainsi à leur excitation vibrationnelle. La stimulation des processus chimiques de plasma par excitation vibrationnelle permet d'atteindre une efficacité énergétique élevée. Plusieurs molécules telles que N_2 peuvent emmagasiner l'énergie vibrationnelle sans relaxation pour un temps relativement long ce qui conduit à une accumulation d'assez grandes quantités d'énergie pouvant ensuite être utilisées de façon sélective dans des réactions chimiques. De telles molécules vibrationnellement excitées sont très efficaces pour la stimulation de dissociation et pour d'autres réactions chimiques endothermiques [1]. Comme autre exemple, on peut citer les molécules métastables $O_2(^1\Delta_g)$ de l'oxygène participant effectivement aux processus stimulés d'oxydation, au traitement des polymères et aux applications biologiques et médicales [3]. Cela souligne l'importance des molécules vibrationnellement excitées dans la chimie du plasma et l'attention portée à la physique et la cinétique de ces espèces actives .

Enfin, la température vibrationnelle (T_v) présente typiquement des valeurs comprises entre la température du gaz et la température électronique. Le relatif large écart entre les niveaux voisins vibrationnelles (typiquement quelques déci-eV) d'un état électronique signifie que les collisions des molécules excitées avec des espèces «froides» du gaz, ne changent pas leur distribution vibrationnelle. Ainsi, les processus collisionnels qui excitent les niveaux vibrationnels sont principalement les interactions avec des électrons. Les sections efficaces d'une excitation vibrationnelle par impact électronique disposent d'énergies seuil comprises entre quelques déci-eV et quelques eV et elles varient rapidement en fonction de l'énergie électronique dans cette

gamme d'énergie. La température vibrationnelle représente ainsi une sonde sensible des changements de la fonction de distribution en énergie des électrons dans le plasma.

Si les molécules diatomiques sont considérés comme des oscillateurs harmoniques, la fonction de distribution vibrationnelle suit la statistique de Boltzmann même lorsque $T_v > T_g$ [3]. Aussi, dans ce travail, la méthode graphique de Boltzmann (cf. **Chapitre 3**) sera adoptée pour l'estimation de la température vibrationnelle.

1.3.1.3 Processus d'Ionisation

Dans un plasma sont obtenus principalement par ionisation des ions positifs. Cependant, des ions négatifs peuvent également être formés si les électrons libres s'attachent aux atomes ou aux molécules. L'ionisation est un processus élémentaire clé dans le plasma car elle est responsable de sa génération, régulant la naissance de nouveaux électrons et d'ions positifs [111]. Selon les nombreux dispositifs plasma, les mécanismes d'ionisation peuvent alors être très différents. En général, ils sont subdivisés comme suit [3]:

- **Ionisation directe par impact électronique.** C'est l'ionisation des atomes neutres et préalablement non excités, des radicaux ou des molécules par des électrons dont l'énergie est suffisamment élevée pour fournir l'ionisation dans une collision. Ces processus sont plus importants dans les décharges de plasmas froids pour lesquelles les énergies des électrons sont assez élevées et le niveau d'excitation des espèces neutres est relativement modéré.
- **Ionisation par étapes par impact électronique.** C'est l'ionisation des espèces neutres d'abord excitées. Ces processus sont importants surtout dans les décharges thermiques ou énergétiquement intenses, lorsque le degré d'ionisation et la concentration des espèces neutres hautement excitées est assez élevée.
- **Ionisation par collision des particules lourdes.** elle a lieu pendant les collisions de type ion-molécule ou ion-atome, ainsi que dans les collisions des espèces électroniquement ou vibrationnellement excitées. L'énergie chimique des espèces neutres entrant en collision peut également contribuer à l'ionisation (ionisation associative). Si l'énergie d'excitation électronique d'une espèce métastable A^* dépasse le potentiel d'ionisation d'une autre espèce B , leur collision conduit à un acte d'ionisation souvent appelée l'**ionisation Penning** (cf. $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$ [94]). Les sections efficaces du processus peuvent être très élevées.

- **Photo-ionisation.** Elle se déroule lorsque des photons interagissent avec des neutres aboutissant à la formation d'une paire électron-ion. La photo-ionisation est surtout importante dans les plasmas thermiques et, pour certains cas, peut être liée avec des plasmas non thermiques (cf. mécanismes de formation et de propagation des ondes d'ionisation).
- **Ionisation de surface (émission d'électrons).** Elle est produite par collisions des électrons, des ions et des photons avec différentes surfaces ou simplement par le chauffage de la surface. Ce mécanisme d'ionisation est très différent des quatre premiers.

1.3.2 Mécanismes de Pert des Electrons et des Particules Chargées

L'ionisation a été considérée comme une source d'électrons et d'ions positifs. Dans cette section nous examinons les principaux mécanismes de perte des particules chargées conduisant à la dégradation du plasma. Elles peuvent être subdivisées en trois groupes [111]:

- Le premier groupe contient des processus de recombinaison exothermique de type électron-ion pour lesquels, les collisions des particules chargées conduisent à leur neutralisation mutuelle. L'énergie de la recombinaison peut être consommée pour la dissociation des molécules, l'excitation des espèces ou des collisions entre trois particules.
- La consommation des électrons en raison de leur attachement avec les neutres formant des ions négatifs, compose le deuxième groupe de pertes volumétriques. Les pertes de particules chargées sont dues aux processus rapides de recombinaison ion-ion. Ceux-ci conduisent à la neutralisation pendant les collisions entre des ions négatifs et positifs.
- Enfin, le troisième groupe n'est pas volumétrique. En fait, il est dû à la recombinaison sur la surface et est le plus important dans les systèmes de basse pression.

1.3.3 Rayonnement UV, Chaleur, Charges, Espèces Réactives de l'Oxygène et de l'Azote

En règle générale, les plasmas froids à la pression atmosphérique sont formés dans les gaz rares et diffusent dans l'air ambiant formant ainsi un milieu chimiquement riche. Concernant les applications de plasma, la contribution de divers facteurs doit être considérée comme le rayonnement UV, la chaleur, les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (ROS-Reactive

Oxygen Species et RNS-Reactive Nitrogen Species respectivement), les charges et le champ électrique.

Tout d'abord, le rôle des ROS et des RNS est supposé être dominant pour les applications [83,103-105]. D'un part, ces espèces chimiques sont générées directement dans le milieu gazeux puis elles sont transportées sur la surface traitée. Dans une deuxième phase, elles sont également créées indirectement sur ou dedans la surface traitée par le plasma. Ces espèces (ré)actives jouent des rôles clés aux processus fondamentales comme la signalisation cellulaire, le métabolisme et l'immunité pour les plantes et les animaux. Ils sont connus d'être fortement impliqués non seulement dans de nombreuses maladies humaines, mais également pour être actifs dans de nombreux thérapies. Plusieurs composés chimiquement actifs, agissent soit sur le plan thérapeutique (en tant que « médicaments ») ou comme des toxines ainsi que des photons, présentent souvent des effets positifs ou négatifs stimulés directement ou indirectement par les RONS [105].

Un plasma généré dans l'air atmosphérique, contient des espèces ROS tels que le O, le O₂ (¹Δ), le OH, le O₃, le H₂O₂, le HO₂, le O₂⁻, etc. En même temps, des espèces RNS sont générées telles que le NO et le NO₂, le NO₃, le HNO₂, le NO⁻, etc. Leur quantité et leur variété déterminent ensuite les effets induits des micro-plasmas froids. Ces espèces réactives apportent une contribution significative dans le traitement de biomatériaux. Par exemple, nous remarquons que les atomes d'O et les radicaux d'OH, effectivement générés dans les décharges à l'air atmosphérique, jouent un rôle clé dans de nombreux processus d'oxydation stimulés par le plasma [3]. Particulièrement l'O₂(¹Δ) et l'O₃ sont importants car, ils ont une durée de vie très longue à la pression atmosphérique. Ainsi, ils peuvent être transportés sur de longues distances initiant différentes réactions chimiques. Spécialement l'O₂(¹Δ) est peut-être l'état moléculaire métastable avec la plus longue durée de vie [111]. D'autres espèces telles que les atomes actifs, les radicaux de O et de OH, ont des durées de vie très courtes ce qui les rend par exemple efficaces pour la stérilisation lorsqu'ils sont formés à proximité immédiate de la zone de traitement.

Le défi évident pour la communauté de plasma froid à la pression atmosphérique est d'apprendre à exploiter le potentiel thérapeutique des espèces réactives générées en minimisant les effets négatifs secondaires. Mais comment les espèces réactives agissent biologiquement? Peu de détails sont connus en ce moment, mais il y a certaines questions qui exigent des réponses. Un point clé est que le RONS générés dans des cellules par des procédés enzymatiques ou alors générés

dans les cellules par des médicaments ou des photons, auront sans doute des effets biomédicaux très différents que les RONS créés dans une source plasmagène externe. Les espèces générées extérieurement doivent être transportés vers les sites actifs dans les cellules et ils pourraient bien être de nombreuses réactions apparues entre la génération de plasma et les sites biologiquement actifs. Ainsi, les questions suivantes pourraient être posées: Comment les RONS et leurs produits de réaction interagissent au sein des cellules et des tissus dans les cycles biochimiques? Quelles espèces réactives et pour quelle concentration/dose doivent être appliqués sur quels endroits et dans quelles conditions? Comment le dosage d'espèces réactives peut être surveillé et contrôlé? Pour répondre à ces questions, beaucoup des études expérimentales et numériques sont nécessaires.

De plus, les micro-plasmas sont des sources de rayons UV à différentes longueurs d'onde qui peuvent être également efficaces sur la stérilisation. À savoir, quatre gammes de longueurs d'onde UV peuvent être distingués dans la région UV [111]: **a)** l'ultraviolet sous vide (VUV) entre 10 et 100 nm, **b)** le rayonnement UV-C entre 100 et 280 nm, **c)** le rayonnement UVB entre 280 et 315 nm et **d)** le rayonnement UV-A entre 315 et 400 nm. Le rôle du rayonnement UV dépend de la longueur d'onde et la densité de puissance de UV. Les doses d'UV de plusieurs MW s/cm² sont nécessaires pour avoir un effet significatif sur l'inactivation des bactéries [83]. Les photons VUV ont une énergie suffisamment importante pour rompre les liaisons chimiques. Cependant, leur efficacité sur la stérilisation est limitée en raison des très courtes profondeurs de pénétration. L'efficacité sur la stérilisation des photons UV-B et UV-A est limitée en raison de la faible énergie des photons. Les photons UV-C disposent d'une énergie suffisante pour la destruction des molécules organiques. En même temps, ils sont caractérisés par des profondeurs de pénétration suffisamment grandes ce qui les rend plus efficaces pour les procédés de stérilisation. La contribution du rayonnement UV sur l'effet total de la stérilisation dépend essentiellement de l'efficacité du plasma spécifique de rayonner dans la gamme UV-C [111].

Concernant la contribution des espèces chargées et du champ électrique dans les procédés plasma, leur impact a été étudié dans différents travaux [20,83,115]. Les particules chargées et le champ électrique jouent un rôle sur la stérilisation et particulièrement dans les traitements directs effectués [83]. Enfin, spécialement pour les applications biomédicales, les effets thermiques du plasma doivent être également considérés [104]. Dans ce cas, il faut assurer que la température du gaz reste aussi faible que possible afin d'éviter un endommagement thermique de l'échantillon. Pour la plupart des systèmes des micro-plasmas froids à la pression atmosphérique l'effet de la

chaleur est normalement évitée lorsque la température des gaz du plasma est proche à la température ambiante.

L'impact des facteurs mentionnés ci-dessus sur les différents procédés plasma est fortement contrôlé par les principaux paramètres de fonctionnement de chaque système (cf. configuration du réacteur, forme de la tension, gaz plasmagène, etc.). Bien que diverses études aient été rapportées dans la littérature [14,29-31,33,35,58,59,68,75,79,102,116,117] dans cette direction, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le rôle des paramètres de chaque système sur les propriétés du plasma généré. Ainsi, ce rapport tente d'aller dans ce sens en étudiant les caractéristiques physicochimiques de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés par différents réacteurs, alimentations et gaz plasmagènes.

1.3.4 Relation de Micro-Plasmas à la Pression Atmosphérique avec de Streamers

Cette section présente les caractéristiques principales des streamers à l'air et un effort est fait pour indiquer leurs similarités et différences avec les plasmas froids générés avec des réacteurs DBD à la pression atmosphérique.

Supposons la configuration d'électrodes présentée sur la **Figure 1.10**, c'est à dire, une anode (A) et une cathode (C) à une distance d l'une de l'autre. Un électron initial dans l'espace inter-électrodes, produit par ionisation directe des électrons conduisant à la formation d'une avalanche électronique. La croissance des porteurs de charge dans une avalanche pour un champ électrique uniforme ($E_0=V_0/d$), est décrite par un terme d'amplification exponentiel e^{ad} [118] (a représente le premier coefficient d'ionisation de Townsend qui décrit le taux d'ionisation par collisions électroniques). Ceci n'est valable que pour les cas homogène où le champ électrique des charges d'espace (électrons et ions) ne perturbe pas la distribution du champ externe E_0 . La **Figure 1.10** montre schématiquement le champ électrique autour d'une avalanche et la modification induite sur le champ extérieur E_0 . La distorsion du champ devient notable à partir d'un certain nombre de porteurs $n>10^6$. Toutefois, si le nombre de porteurs dans l'avalanche atteint une valeur $n\approx 10^8$ (cf. équations 1.1 et 1.2), le champ de charge d'espace devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué et peut conduire à l'amorçage d'un streamer. Un streamer est un canal ionisé mince qui se propage rapidement entre les électrodes le long de la voie chargée positivement accompagné d'une

avalanche intensive d'électrons primaires [3]. Cette avalanche génère également des photons qui, à leur tour, initient de nombreuses autres avalanches au voisinage du front d'ionisation.

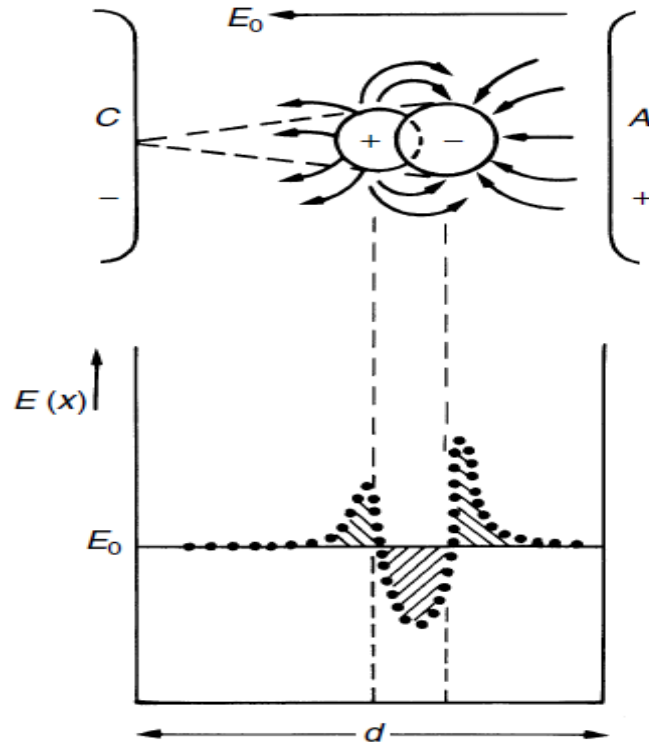


Figure 1.10. Représentation schématique de la distorsion du champ entre deux électrodes causé par la charge d'espace d'une avalanche électronique [118].

Comme indiqué au paragraphe précédent, un streamer se forme donc lorsque le champ électrique de la charge d'espace dans une avalanche (E_a) devient égal au champ extérieur (E_0). Ceci est représenté par l'équation (1.1) [3]:

$$E_a = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_A^2} \left[a \left(\frac{E_0}{p} \right) d \right] \approx E_0 \quad (1.1)$$

En supposant un rayon de la tête d'avalanche $r_A \approx 1/a$, la formation d'un streamer dans l'écart (d) nécessite que le paramètre d'amplification d'avalanche ad dépasse la valeur critique:

$$a \left(\frac{E_0}{p} \right) d = \ln \frac{4\pi\epsilon_0 E_0}{ea^2} \approx 20 \Rightarrow \exp(ad) \approx 3 \cdot 10^8 \quad (1.2)$$

Ce critère de formation de streamer, est connu comme le critère de claquage de Meek ($ad \geq 20$) [3].

Une forte avalanche primaire est capable d'amplifier le champ électrique externe et former un streamer. Lorsque le canal de streamer relie les électrodes, le courant peut augmenter significativement pour former l'étincelle. La transformation d'une avalanche en streamer a lieu lorsque le champ interne d'une avalanche devient comparable au champ externe comme le montre l'équation (1.1). Si la distance inter-électrodes est courte, la transformation se produit uniquement lorsque l'avalanche atteint l'anode. Un tel streamer qui se développe de l'anode à la cathode est appelée **streamer cathodique** ou **streamer positif** (cf. **Figure 1.11**). Si la distance inter-électrodes est grande, la transformation d'une avalanche en streamer peut avoir lieu loin de l'anode, et le **streamer anodique** ou **streamer négatif** (cf. **Figure 1.12**) se développe vers les deux électrodes.

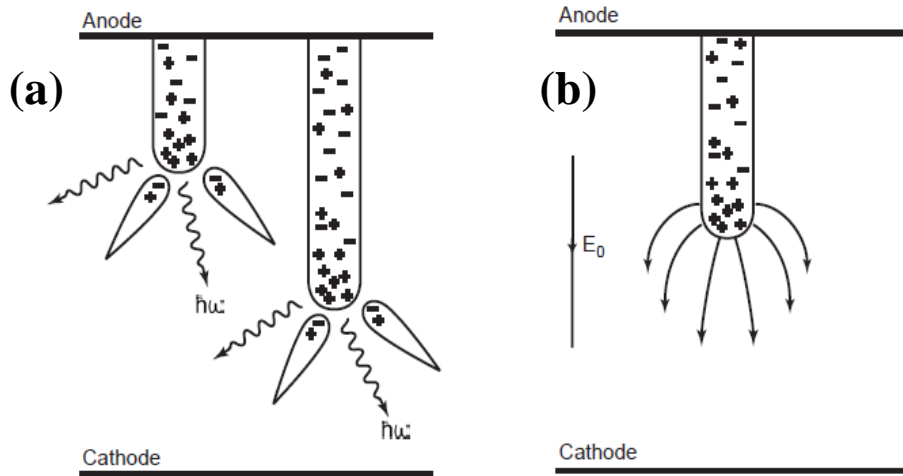


Figure 1.11. Illustration d'un streamer cathodique (positif) [3]: (a) la propagation de streamer positif et (b) le champ électrique près de la tête de streamer.

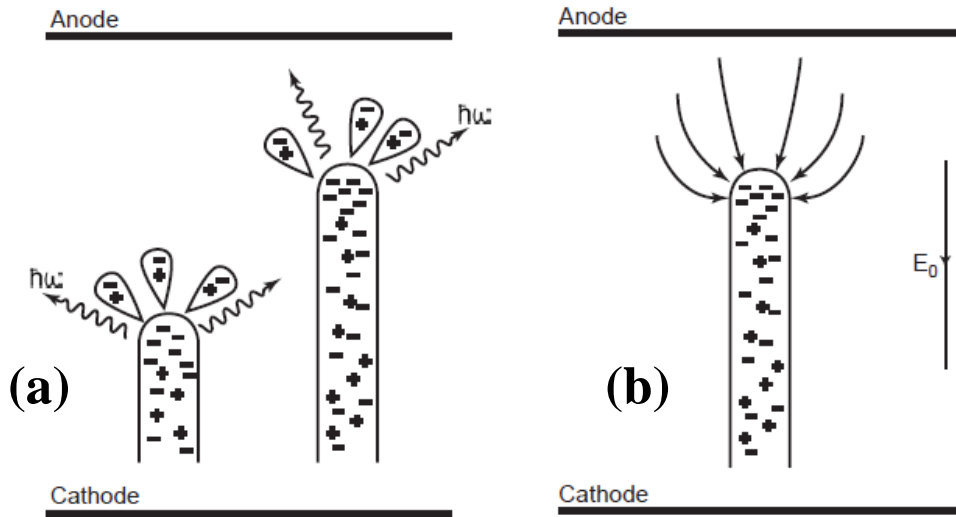


Figure 1.12. Illustration d'un streamer anodique (négatif) [3]: (a) la propagation de streamer négatif et (b) le champ électrique près de la tête de streamer.

Le mécanisme de formation d'un **streamer cathodique** est illustré sur la **Figure 1.11**. Les photons de haute énergie émis par une avalanche primaire fournissent de la photo-ionisation à proximité, qui déclenche des avalanches secondaires. Les électrons secondaires sont tirés dans la trajectoire ionique du primaire et un canal quasi-neutre de plasma est créé. Le streamer cathodique, ressemble à une "aiguille" conductrice mince, qui commence près de l'anode où la charge positive et le champ électrique de l'avalanche primaire sont le plus élevés. Le champ électrique à la pointe de l'aiguille est très élevé, ce qui fournit une dérive des électrons élevée et des vitesses de propagation de streamer d'environ 10^8 cm/s [1,3]. Le diamètre du canal de streamer varie de 0.01 à 0.1 cm ce qui correspond à la taille maximale de la tête d'une avalanche primaire (l/a). La densité du plasma correspond également à la densité maximale des électrons dans la tête de l'avalanche primaire variant entre 10^{12} et 10^{13} cm $^{-3}$ [3].

Concernant le **streamer anodique**, il est produit si l'avalanche primaire devient forte avant d'atteindre l'anode. Un tel streamer évoluant en deux directions est illustré dans la **Figure 1.12**. Le mécanisme de propagation des streamers dans la direction de la cathode est la même que pour les **streamers cathodiques**. Pour les streamers évoluant dans la direction de l'anode, le mécanisme est similaire. Mais pour le streamer anodique, les électrons de la tête de l'avalanche primaire neutralisent la trajectoire ionique des avalanches secondaires. Les avalanches secondaires pourraient toutefois être produites, non seulement par des photons, mais aussi par certains électrons

se déplaçant devant l'avalanche primaire. Habituellement, la propagation des streamers est limitée par la neutralisation de la trajectoire ionique près de l'"aiguille" [3]. Nous obtenons ainsi des vitesses de propagation inférieures à celles des streamers cathodiques.

Des phénomènes électriques observés dans divers milieux diélectriques (cf. gaz, liquides, solides) sont souvent reliés avec la formation et la propagation d'ondes d'ionisation guidées qui présentent des fronts lumineux se propageant avec des vitesses de 10^5 - 10^9 cm s^{-1} [65]. Ces ondes d'ionisation sont des éléments clés des processus évoluant avant le claquage et elles apparaissent dans divers types de décharges électriques (cf. corona, décharges à barrière diélectrique de volume, de surface, etc.). Récemment, des phénomènes similaires à la propagation d'objets lumineux rapides de plasma et de streamers dans l'air [119], ont été signalés par de nombreuses études [21,22,47-59,65-69,75,120-122] portant sur des systèmes de plasmas froids à la pression atmosphérique. Des formes spécifiques d'ondes d'ionisation, les "balles de plasma" (cf. **Figures 1.13-1.15**) [21,49,52], ont ainsi été découvertes dans des plasmas de gaz rares (habituellement He ou Ar) formés à partir de réacteurs DBD [21,22,47-59,65-69]. Ces ondes d'ionisation sont guidées par le gaz vecteur noble qui s'écoule dans un tube diélectrique mince et mélangé (non-uniformément) avec l'air atmosphérique conformément aux lois hydrodynamiques [57,65]. Les balles de plasma se déplacent avec des vitesses très élevées qui sont comparables avec celles des streamers [65]. Ainsi, des termes tels que "streamers guidés" à la pression atmosphérique (APGSs) [57,74-77] et "ondes d'ionisation guidées" (OIGs) [65] ont été proposés pour décrire ces plasmas. Par conséquent, la compréhension de l'interaction entre le canal air-gaz noble et le plasma, apparaît essentielle dans ces systèmes. Quelques travaux ont été menés dans cette optique [22,32,76,123-129]. Ceux-ci montrent que les balles de plasma sont des ondes d'ionisation semblables à des streamers confinés par des interfaces surface/gaz ou gaz/gaz, qui acquièrent des caractéristiques liées aux ondes solitaires de surface [58] et dépendraient de la distribution de gaz noble dans l'air atmosphérique [22,124] et de l'accumulation de charges sur les surfaces [68]. Par exemple, la "structure de donut" souvent observée dans ces plasmas et représentée sur la **Figure 1.14** [52], provient de la diffusion d'air dans le flux de gaz noble [67].

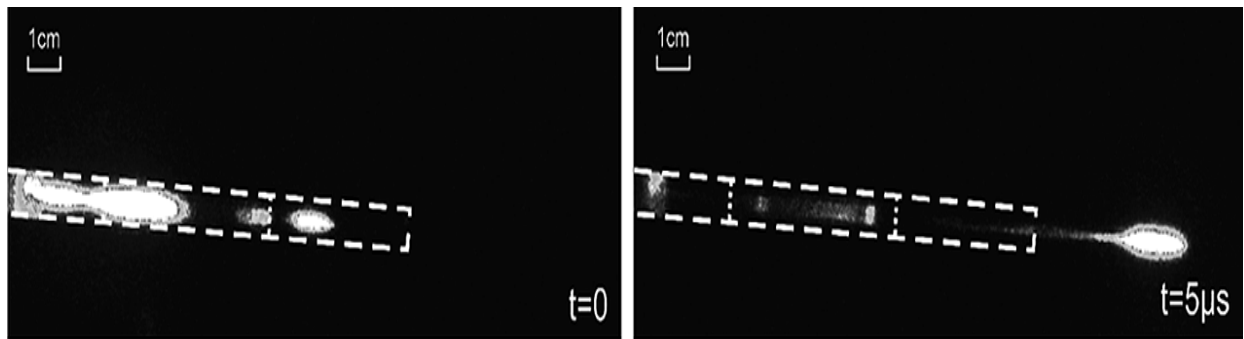


Figure 1.13. Propagation d'une "balle de plasma" au cours de deux instants différents, à savoir, $t = 0$ et $t = 5\mu s$. Les photos haute vitesse sont prises avec une caméra ICCD [21].

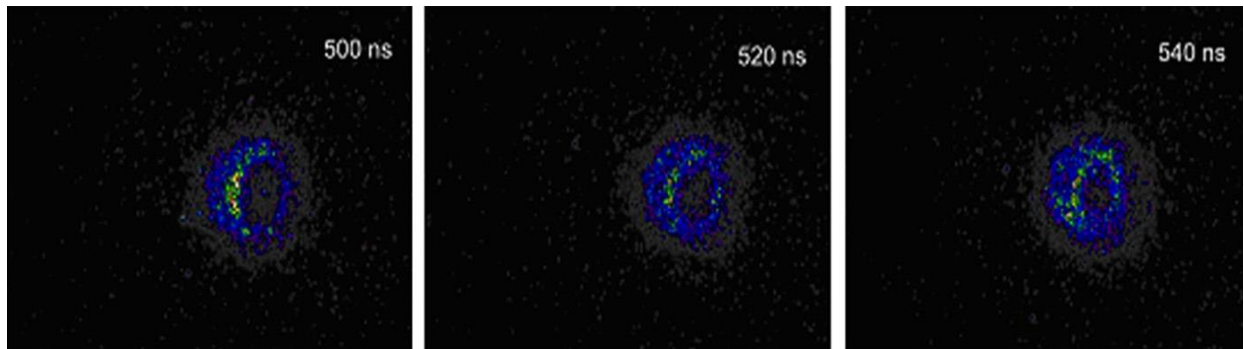


Figure 1.14. Images haute vitesse de "balles de plasma" illustrant leur "structure de donut" [52].

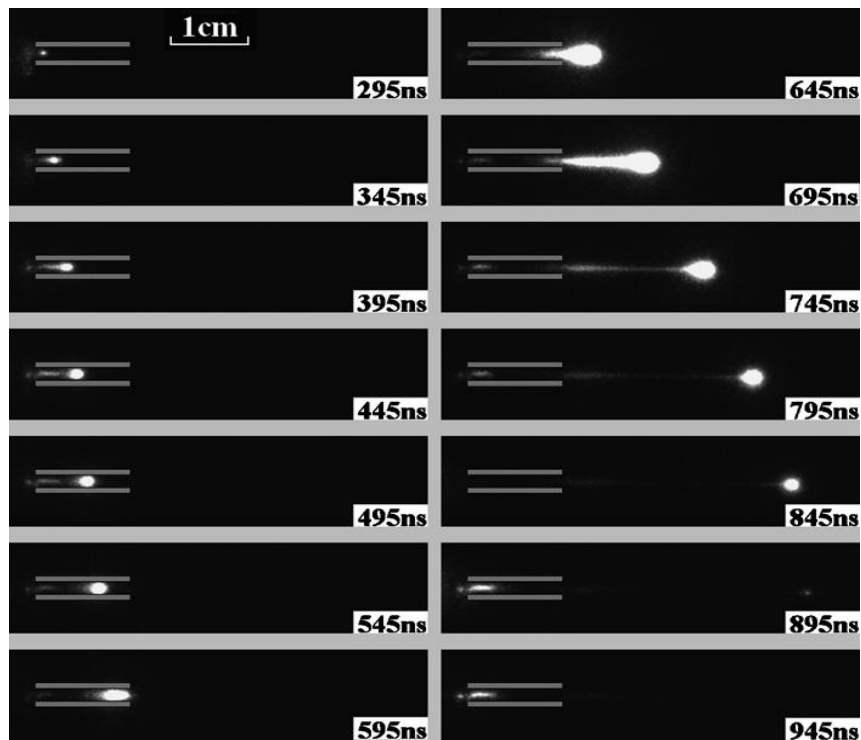


Figure 1.15. Images haute vitesse d'une "balle de plasma" à partir de sa production à l'intérieur du réacteur jusqu'à sa distinction [49].

La dynamique des "balles de plasma" comprend deux étapes [65]: (i) les ondes d'ionisation formées dans des tubes diélectriques et dans les régions de fort champ électrique, se déplacent le long des parois du tube similairement aux streamers observés dans les décharges à barrière diélectrique de surface et (ii) après être sorties du tube, les "balles de plasma" se propagent dans le "jet" d'un mélange du gaz noble avec l'air ambiant. Dans les deux cas, le volume du plasma se déplace le long d'un axe prédéterminé, c'est-à-dire, l'axe du "jet" comme une onde d'ionisation guidée.

D'autre part, des différences notables [52,65] entre les ondes d'ionisation guidées ("balles de plasma") et les streamers dans l'air ont été mentionnées par de nombreux auteurs. Par exemple, les streamers développés dans des décharges corona pulsées positives, ne sont pas très reproductibles généralement en raison de leur nature stochastique. En revanche, le comportement des "balles de plasma" est considéré comme très reproductible, même si des désaccords existent également [56]. En outre, différentes expériences ont révélé l'activité lumineuse des "balles de plasma" qui ressemblent plus à une structure de « donut » (cf. **Figure 1.14**). La densité des ions d'azote et des atomes métastables d'hélium présentent des maxima décalés de l'axe du jet. Un tel motif est différent de celui d'un streamer dans un milieu uniforme, qui ne présente pas une telle structure dans la plupart des cas. Notamment, des simulations de streamers dans l'air à l'intérieur de tubes diélectriques minces reportent des similitudes [130]. Lors de leur propagation dans l'air ambiant, les balles de plasma se déplacent dans un gaz qui est fortement non uniforme. Ainsi, la structure de "balles de plasma" peut différer de celle des streamers dans des milieux typiques uniformes (dans un espace libre). En outre, des propriétés comme l'embranchement associé aux streamers positifs typiques dans l'air ne sont pas respectées pour les jets de plasma cathodiques [97]. D'autres sujets tel que le rôle de la photo-ionisation dans la propagation des "balles de plasma", la conductivité du canal obscur créé entre la tête de la plume et l'électrode lors de la propagation de la balle, la relation de la structure de "donut" avec l'ionisation Penning, etc., demandent plus d'enquête pour être bien compris. Une analyse plus détaillée de ces phénomènes peut être trouvée dans la référence [65]. Récemment, un progrès significatif a été fait pour répondre à certaines de ces questions. Cependant, des nombreux résultats expérimentaux restent encore mal connus tandis que des travaux parfois contradictoires sont rapportés par différents groupes.

La thèse présente est consacrée à l'étude des caractéristiques de ces ondes d'ionisation guidées générés avec des réacteurs DBD fonctionnant avec des gaz nobles à la pression atmosphérique. En outre, elle tente de mettre en évidence différentes décharges produites avec ces

configurations, à savoir, la DBD radiale dans la partie entre les électrodes dans le tube diélectrique et les ondes d'ionisation guidées se propageant dans l'air atmosphérique. Le plasma est caractérisé à partir de différentes mesures électriques et optiques pour réaliser ensuite des études physicochimiques et trouver des conditions adaptées aux nombreuses applications.

1.4 Applications des Micro-Plasmas Froids à la Pression Atmosphérique

Les plasmas froids à la pression atmosphérique deviennent de plus en plus adoptés pour diverses applications en raison de leurs propriétés électriques uniques et leur capacité d'influencer différents procédés chimiques. L'état plasma ouvre ainsi un tout nouveau domaine de la chimie qui généralement n'est pas accessible aux gaz. Une caractéristique importante du plasma est sa tendance à rester électriquement neutre. Un léger déséquilibre des densités de charges locales donne lieu à de fortes forces électrostatiques qui agissent dans le sens du rétablissement de la neutralité [131].

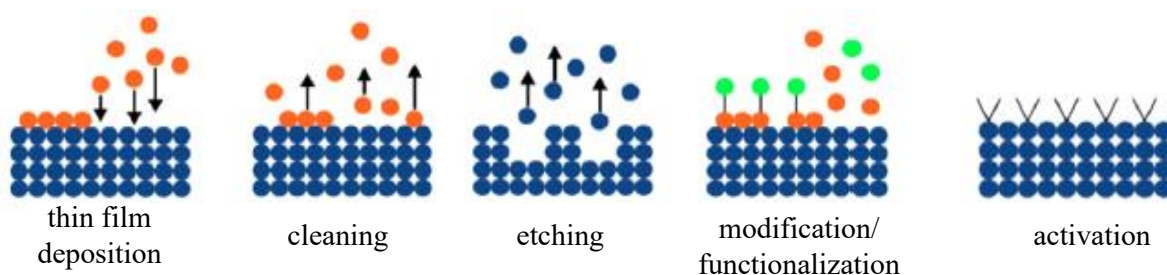


Figure 1.16. Les catégories basiques de l'interaction chimique de plasma avec la surface des matériaux y compris (de gauche à droite) le dépôt de films minces, le nettoyage, la gravure, la modification et l'activation de la surface [140].

Les plasmas froids à la pression atmosphérique sont des sources efficaces d'espèces et de facteurs fortement réactifs tels que des radicaux, des ions, des atomes et des molécules excitées, des métastables, du rayonnement UV, etc. Ces caractéristiques rendent les plasmas des outils fiables pour le traitement de divers matériaux [12,24-28,62,132-139]. L'interaction chimique du plasma avec la surface des matériaux permet de multiples possibilités de modifications de l'état de

surfaces comme le dépôt de films minces, le nettoyage, la gravure, la modification et l'activation des surfaces. Ces procédés sont illustrés dans la **Figure 1.16** [140].

D'autre part, la possibilité d'utiliser des sources de plasma à la pression atmosphérique pour la biomédecine a été examiné dans de nombreux rapports [5,71,140-146]. Le domaine de la médecine par plasma est l'un des plus innovants qui combine la physique des plasmas, les sciences de la vie et la médecine clinique. Même si l'utilisation de la technologie du plasma pour la médecine n'est pas absolument nouvelle, le jeune domaine des plasmas pour la médecine est en croissance rapide de recherche. Le développement de réacteurs fiables et simples fonctionnant à basse température, est une condition préalable et divers travaux ont été présentés sur des sources de plasmas biocompatibles [6,8,10,13,19,20,38,40, 41,44,61,74,77,80,85,87,89-94].

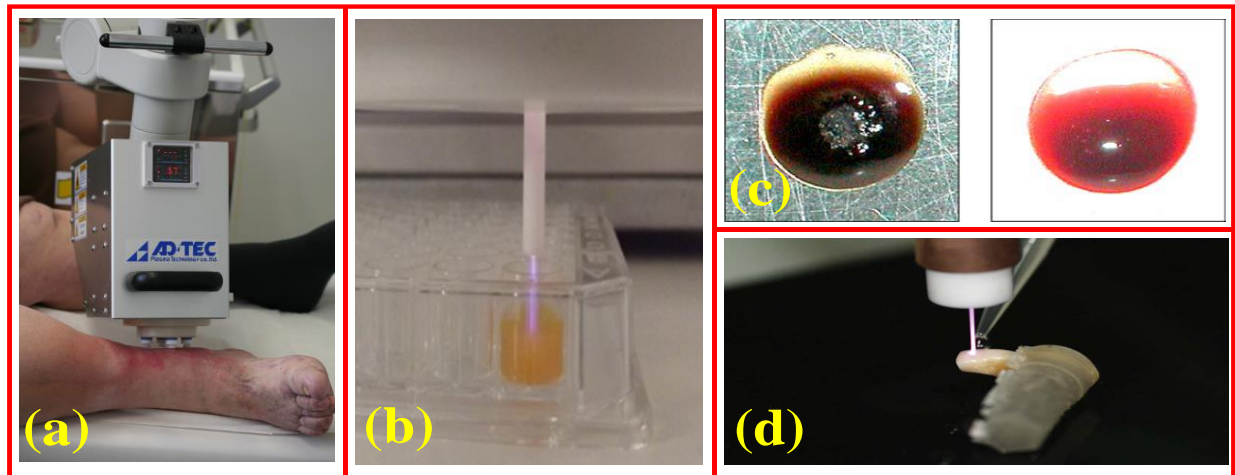


Figure 1.17. Sources de plasmas froids utilisés aux applications biomédicales différents: (a) cicatrisation des plaies [158], (b) traitement des liposomes [74], (c) coagulation du sang [19] et (d) blanchiment des dents [163].

En général, les applications biologiques des plasmas froids à la pression atmosphérique se réfèrent à l'inactivation et la destruction de bactéries [40,44,80,85,87,89,91,96,147], la régénération de la peau et d'autres applications dermatologiques [148-154], la coagulation du sang [19], la décontamination des agents chimiques et biologiques dans le domaine militaire [155], la désinfection et la guérison des plaies [156-159], l'hygiène dentaire [160-165], les traitements en cancérologie [13,103,160,166-178] et de cellules/tissus vivants [43,62,93,94,179-184]. De plus, pour la première fois, des liposomes ont également été traités et proposés comme de bons

modèles cellulaires dans la référence [74]. Des exemples typiques d'applications en biomédecine sont présentés dans les **Figures 1.17** et **1.18** [7,19,74,80,154,156,159,163,178].

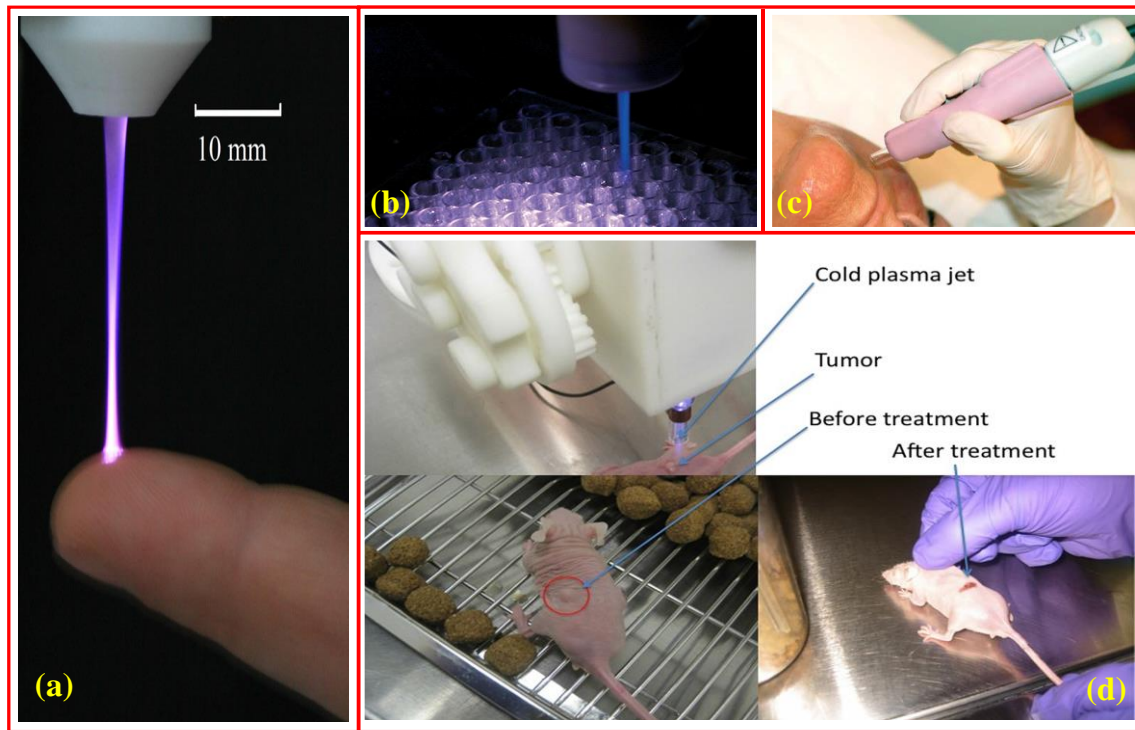


Figure 1.18. (a) *Traitement d'un doigt humain (cicatrisation des plaies)* [159], (b) *inactivation des bactéries* [7, 80], (c) *procédure de régénération de peau de visage* [154] et (d) *traitement de tumeur* [178] en utilisant de sources différents de plasmas froids à la pression atmosphérique biocompatibles.

1.5 Méthodes de Caractérisation de Micro-Plasmas

Les dimensions réduites des micro-plasmas rendent difficile leur caractérisation expérimentale. Les diagnostics avec des sondes couramment utilisées pour caractériser les plasmas à grande échelle, perturbent inévitablement les micro-plasmas. Ainsi, les diagnostics optiques sont généralement préférés car non invasifs bien que leur interprétation ne soit pas toujours facile.

La Spectroscopie d'Émission Optique (SEO) est la technique de diagnostic optique le plus couramment utilisée. Un plasma comprend des raies discrètes superposées sur un spectre continu plus faible. Si des atomes et de molécules excitées sont présents dans un plasma, alors, son spectre aura des raies atomiques étroites et des larges bandes moléculaires. À partir des raies et des bandes

caractéristiques dans le spectre, il est possible d'analyser la composition chimique du plasma. À l'exception de l'identification des espèces générés dans le plasma, la méthode de SEO peut servir pour estimer les différentes températures du plasma, c'est-à-dire, électronique [185-188], vibrationnelle [48,81,94,188] et rotationnelle [6,30,48,74,75,81,83,94,188]. En outre, l'élargissement Stark peut être utilisé pour déterminer la densité des électrons [188,189] et la spectroscopie d'absorption pour estimer la température du gaz neutre à partir du profil Doppler des raies d'absorption [190]. Enfin, les caractéristiques spatio-temporelles du plasma peuvent être étudiés en utilisant des caméras ICCD en haute vitesse [7,9,15,21,38,48-56,59].

En complément des spectroscopies d'émission et d'absorption, les diagnostics assistés par lasers sont plus complexes mais sont devenus plus utilisables au cours des dernières années. Par exemple la méthode de dispersion de Thomson est utilisée pour déterminer la densité électronique [191], l'absorption laser pour déterminer les concentrations des métastables [192], la fluorescence induite par un laser (LIF) et la spectroscopie LIF à deux photons (TALIF) pour mesurer les concentrations absolues des radicaux [191,193-200]. De plus, la spectrométrie de masse peut également contribuer à l'étude des micro-plasmas [201,202]. En outre, les simulations numériques (cf. études fluidiques (ou hydrodynamiques), particules dans une cellule, etc.) [67,76,120,121,124-130] offrent une alternative intéressante pour étudier les micro-plasmas.

Parmi les méthodes optiques citées ci-dessus, la spectroscopie d'émission optique a été utilisé dans ce travail pour l'identification des espèces émissives générées dans le plasma. L'évolution de leurs intensités est enregistrée en fonction des principaux paramètres du système (tension, fréquence, type de gaz et son débit, géométrie du réacteur, etc.). En outre, les températures rotationnelles et vibrationnelles sont estimées à l'aide de spectres théoriques comparés avec les expérimentaux. La température rotationnelle offre une bonne estimation de la température du gaz indiquant ainsi la compatibilité du plasma avec les applications biomédicales. D'autre part, la température vibrationnelle agit comme un réservoir d'énergie fournissant des informations sur l'accumulation d'énergie des niveaux vibrationnels des différentes molécules dans le plasma. Ces espèces peuvent participer dans diverses réactions modifiant ainsi la réactivité chimique du plasma. Enfin des détecteurs ICCD à haute vitesse sont employés pour faire des analyses spectroscopiques résolues en temps et capter des images des "balles de plasma" se propageant dans l'air atmosphérique.

Par ailleurs, des mesures électriques sont réalisées. Ainsi, la tension et le courant de différentes décharges sont mesurés/étudiés à l'aide de sondes et d'oscilloscopes spécifiques à large bande passante. Enfin, les aspects spatio-temporels de la lumière totale du plasma, sont observés à l'oscilloscope à l'aide de tubes photomultiplicateurs (PMTs). Les PMTs peuvent également être adoptés pour les diagnostics de la lumière du plasma comme par exemple dans la référence [66].

1.6 Synopsis

Ce premier chapitre a constitué une introduction générale des plasmas et plus spécifiquement des micro-plasmas froids générés à la pression atmosphérique. Les plasmas ont été d'abord classifiés relativement à leur température (plasmas thermiques et non-thermiques-froids). Ensuite, une catégorisation des micro-plasmas froids à la pression atmosphérique a été réalisée par rapport à la nature du traitement (plasma indirect et direct) puis par rapport aux réacteurs (différentes configurations DBD), aux alimentations électriques (pulsée, sinusoïdale, etc.) et enfin aux gaz plasmagènes (He, Ar, etc.) employés pour leur production. Les aspects physico-chimiques des micro-plasmas froids à la pression atmosphérique ont été également analysés en soulignant l'importance des quelques mécanismes sur la formation, la propagation et la réactivité chimique des micro-plasmas. Enfin, différentes applications de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique et méthodes de caractérisation souvent rencontrés dans la littérature, ont été donnés. Toute cette analyse bibliographique a pour but de mieux permettre l'interprétation des résultats exposés dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Sources Plasmas et Outils de Diagnostique

2.1 Introduction

Les réacteurs de décharge à barrière diélectrique (DBD) fonctionnant à la pression atmosphérique et alimentés par une haute tension pulsée ou sinusoïdale, ont gagné un grand intérêt scientifique car ils peuvent être adaptés dans une vaste gamme d'applications. Ces configurations sont avantageuses par rapport aux systèmes de basse pression qui utilisent des dispositifs de vide généralement plus onéreux et moins flexibles. Permettant par ailleurs d'obtenir des plasmas dont la température est proche de l'ambiante, ces dispositifs sont utilisés aujourd'hui pour des applications biomédicales aboutissant à d'importantes retombées dans le domaine de la santé publique [5,13,19,43,44,71,74,148-150,140-146,155,156,160]. De nombreuses applications de traitement des matériaux se développent par ailleurs [12,24-28,62,132-139]. En partie pour les raisons applicatives et également pour les études fondamentales des aspects physicochimiques des micro-plasmas, cette étude se focalise sur la caractérisation de ce type de réacteurs.

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériel et des dispositifs expérimentaux mis en œuvre et en leurs caractérisations. Comme il est indiqué au **Chapitre 1**, plusieurs configurations DBD sont proposées dans la littérature pour générer un plasma [6,8,10,13,19,20,38,40,41,44,52,61,74,77,80,85,87,89-94]. Ces configurations peuvent fonctionner avec divers gaz nobles (hélium, argon, néon, krypton, etc.) mais aussi avec des mélanges gazeux à partir d'un gaz rare et de gaz réactifs, comme par exemple l'azote (N_2) et/ou l'oxygène (O_2). Les réacteurs utilisés peuvent être électriquement alimentés par différents types de générateurs (pulsé, sinusoïdal, radiofréquence, micro-onde). Cependant, cette thèse comporte une étude expérimentale de différents réacteurs DBD fonctionnant au moyen de deux alimentations électriques: une alimentation pulsée et une alimentation sinusoïdale. L'hélium (He) et l'argon (Ar) ont été choisis comme des gaz vecteurs en raison de leur efficacité d'ionisation. De plus, la réactivité chimique du plasma généré dépend de son environnement gazeux. Celle-ci sera conditionnée par l'ajout de gaz plasmagènes au sein des réacteurs. Une étude supplémentaire des plasmas issus de mélanges gazeux avec l'azote et l'oxygène a donc été réalisée. Le plan des différentes études des configurations DBD réalisées dans le cadre de la thèse, est illustré dans la **Figure 2.1**.

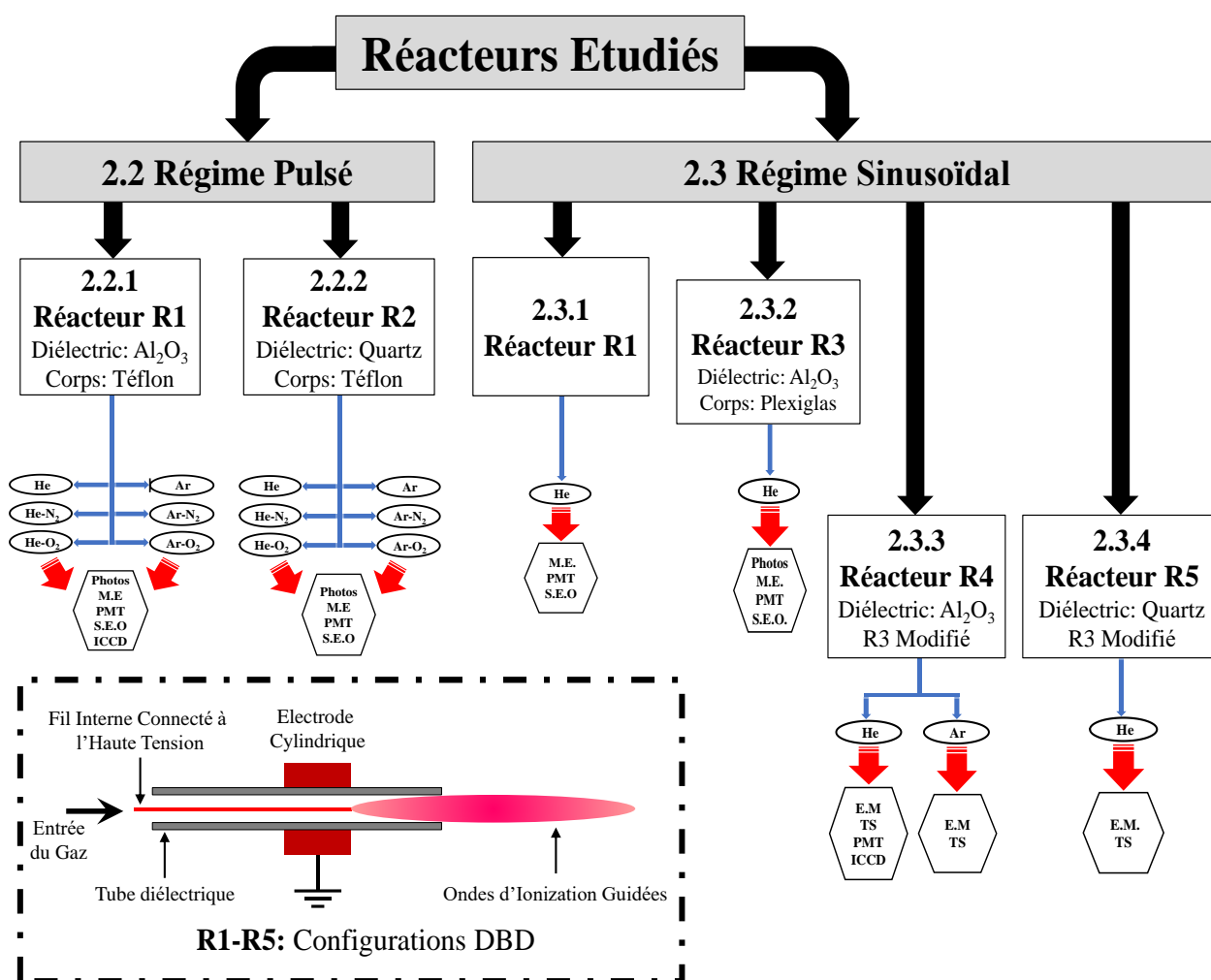


Figure 2.1. Descriptif des différentes configurations DBD étudiées dans le cadre de la thèse. Les réacteurs étudiés sont alimentés par deux générateurs : **a)** pulsé et **b)** sinusoïdale. Pour chaque réacteur le gaz plasmagène est indiqué ainsi que le type de mesures effectuées pour la caractérisation du plasma généré (M.E.: Mesures Électriques de tension et de courant, S.E.O: Spectroscopie d'Émission Optique, PMT: Photomultiplicateur, ICCD: Intensified charge-Coupled Device, TS: Thermistance).

En premier lieu la distinction des réacteurs étudiés sera faite suivant le type d'alimentation électrique utilisée: **a)** pulsée (réacteurs R1 et R2) et **b)** sinusoïdale (réacteurs R1, R3, R4 et R5). Ensuite, une distinction sera effectuée en fonction du matériau diélectrique et du gaz plasmagène. Concernant le diélectrique, deux matériaux ont été utilisés: l'alumine et le quartz. Pour chaque réacteur, les gaz vecteurs sont l'He et/ou l'Ar tandis que pour les réacteurs R1 et R2 des mélanges avec N₂ et O₂ ont été effectués en régime pulsé. En ce qui concerne les mesures expérimentales,

elles sont séparés en trois catégories: **a)** électriques (tension, courant), **b)** optiques (photographies, photomultiplicateurs (PMTs), spectromètres et caméras à haute vitesse (ICCD)) et **c)** thermiques (mesures de la température du réacteur à l'aide d'un système de thermistance).

2.2 Alimentation Pulsée

Les réacteurs utilisés avec l'alimentation pulsée sont au nombre de deux: R1 (diélectrique en alumine) et R2 (diélectrique en quartz).

Les réacteurs sont alimentés par des impulsions de Haute Tension (HT) positives ayant une durée de l'ordre de la microseconde. Ce type d'alimentation électrique est pratique car cela ne nécessite pas d'adaptations spécifiques, comme par exemple les systèmes fonctionnant en radiofréquences. Les alimentations impulsionnelles sont par ailleurs exploitées couramment pour la génération de plasmas froids stables et reproductibles [6,9,12,22,30,33,79-81,84,203,205,207,208] ce qui permet d'envisager de multiples applications. Une caractéristique importante de l'alimentation réside sur la forme du signal de tension alimentant les réacteurs.

Dans cette étude, la tension est fournie par une alimentation commerciale dont l'amplitude (V_p) peut être ajusté de 0 jusqu'à 20 kV, la fréquence (f) de 1 jusqu'à 100 kHz et le rapport cyclique (r_c), c'est-à-dire, la durée d'impulsion divisée par la période de la tension, de 0.5 jusqu'à 70%. La pente de la tension durant le temps de montée et le temps de descente du signal est de l'ordre de 100 V/ns.

2.2.1 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine

2.2.1.1 Configuration du réacteur

La **Figure 2.2** indique la configuration du premier réacteur utilisé en régime pulsé. Celui-ci se compose d'un tube capillaire en alumine (diélectrique: $\varnothing_{\text{interne}}=1.14$ mm et $\varnothing_{\text{externe}}=2.5$ mm) à l'intérieur duquel un filament de tungstène ($\varnothing=125$ μm) est inséré et connecté à la haute tension. Une électrode cylindrique creuse (longueur $L=10$ mm), faite en cuivre, est fixée fermement sur la surface externe du tube à une distance de 20 mm par rapport à son orifice. Ainsi, une configuration coaxiale de décharge à barrière diélectrique (DBD) est formée. Celle-ci est représentée en détail sur la **Figure 2.3**. Le tube en alumine et les électrodes sont logées dans un boîtier cylindrique en

téflon (PTFE) pour maintenir mécaniquement l'ensemble. Pour des raisons de simplicité, et dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons ce réacteur R1.

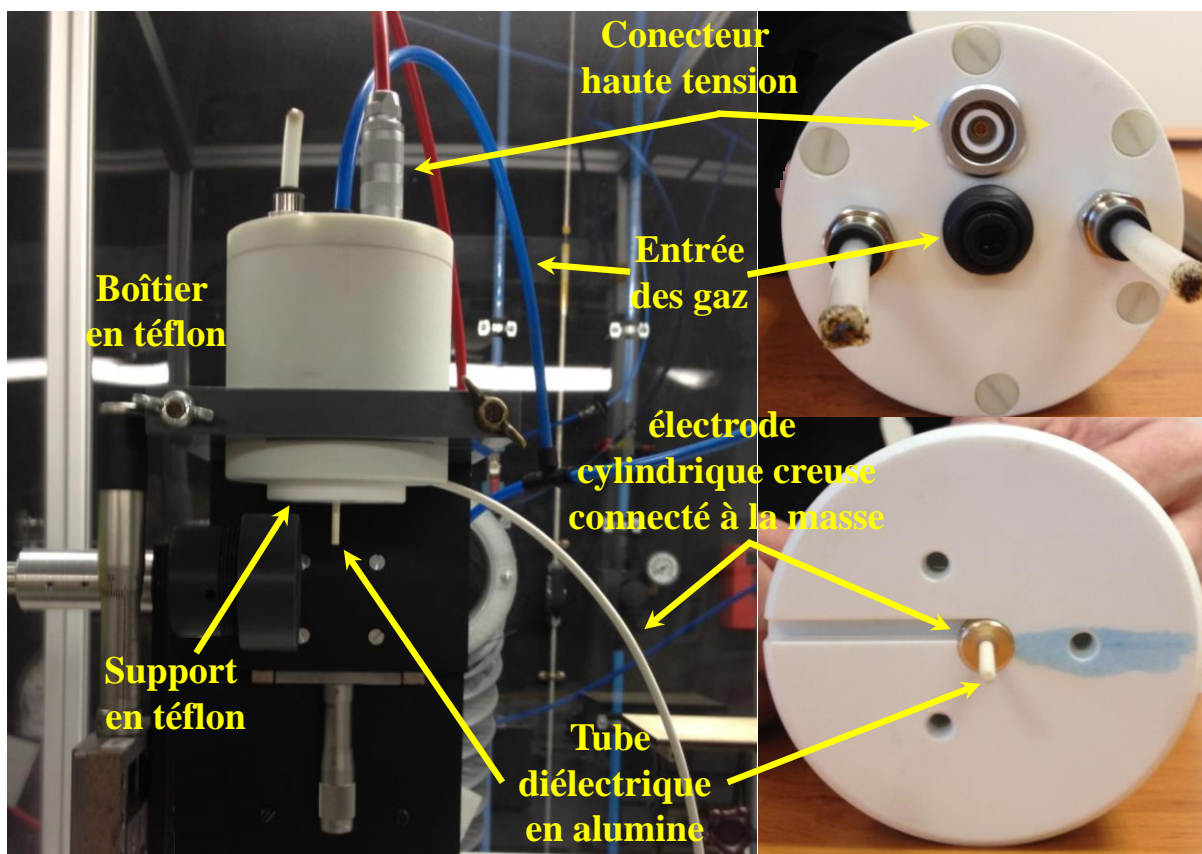


Figure 2.2. Configuration du réacteur R1 utilisé en régime pulsé.

Le gaz plasmagène est introduit dans le réacteur à partir d'un raccord rapide. Ensuite, il s'écoule dans le tube céramique et il est évacué directement dans l'air atmosphérique. Avec cette configuration, deux décharges différentes sont générées simultanément: **a)** une DBD radiale entre le filament de tungstène et l'électrode externe et **b)** des ondes d'ionisation axiales de type "streamer" ("balles de plasma" ou "ondes d'ionisation guidées" d'après la bibliographie) se développent en raison de la valeur élevée du champ électrique autour de la pointe acérée du filament (voir **Figure 2.3**). Ces ondes d'ionisation se propagent à l'intérieur de la céramique puis dans l'air atmosphérique en raison du guide cylindrique que constituent les parois internes du tube diélectrique mais également en raison de l'écoulement hydrodynamique du gaz injecté.

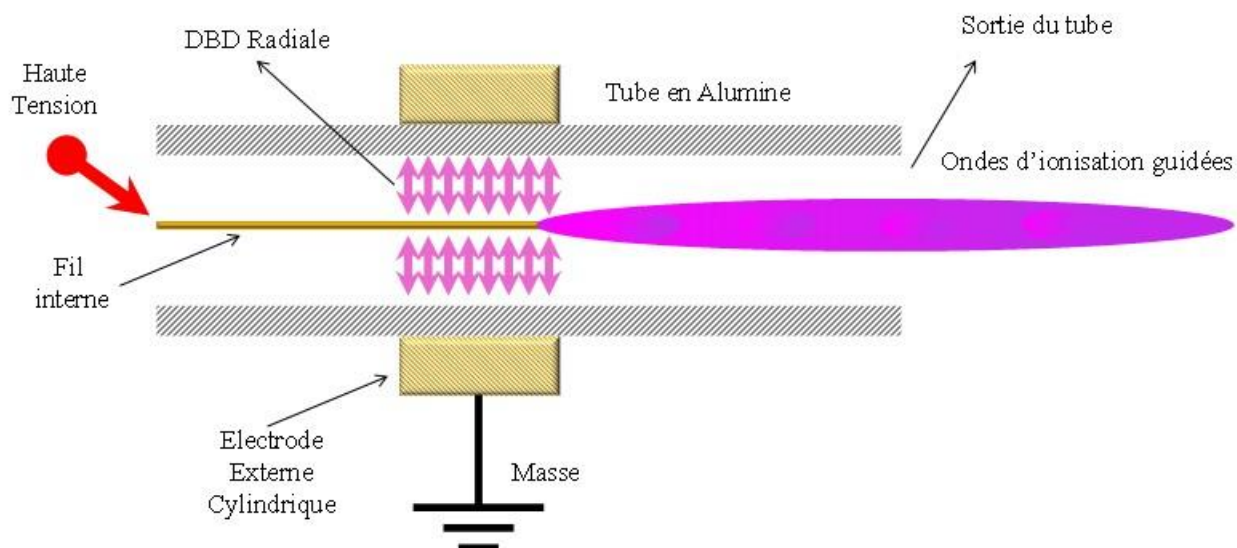


Figure 2.3. Configuration d'électrodes et différentes décharges générées avec le réacteur R1: **a)** décharge DBD radiale et **b)** ondes d'ionisation guidées axiales.

2.2.1.2 Montage expérimental

Le montage expérimental du réacteur R1 est représenté sur la **Figure 2.4**. Pour ce réacteur, l'hélium et l'argon (pur à 99.999%) ont été utilisés comme gaz plasmagènes. Une riche réactivité chimique est obtenue en raison de l'interaction des ondes d'ionisation avec l'air atmosphérique environnant. Pour examiner si la réactivité chimique générée peut être ajustée, des petits pourcentages de gaz-additifs moléculaires sont introduits dans les gaz primaires (He et Ar): **a)** l'azote (98.53-1.47%, 98.04-1.96% et 97.56-2.44%) et **b)** l'oxygène (99.51-0.49%, 99.01-0.99%, 98.53-1.47%, 98.04-1.96% et 97.56-2.44%). Au cours de toutes les expérimentations, le débit total (Q) du gaz plasmagène, pur ou en mélange, peut être ajusté jusqu'à 2 litres standard par minute (slm).

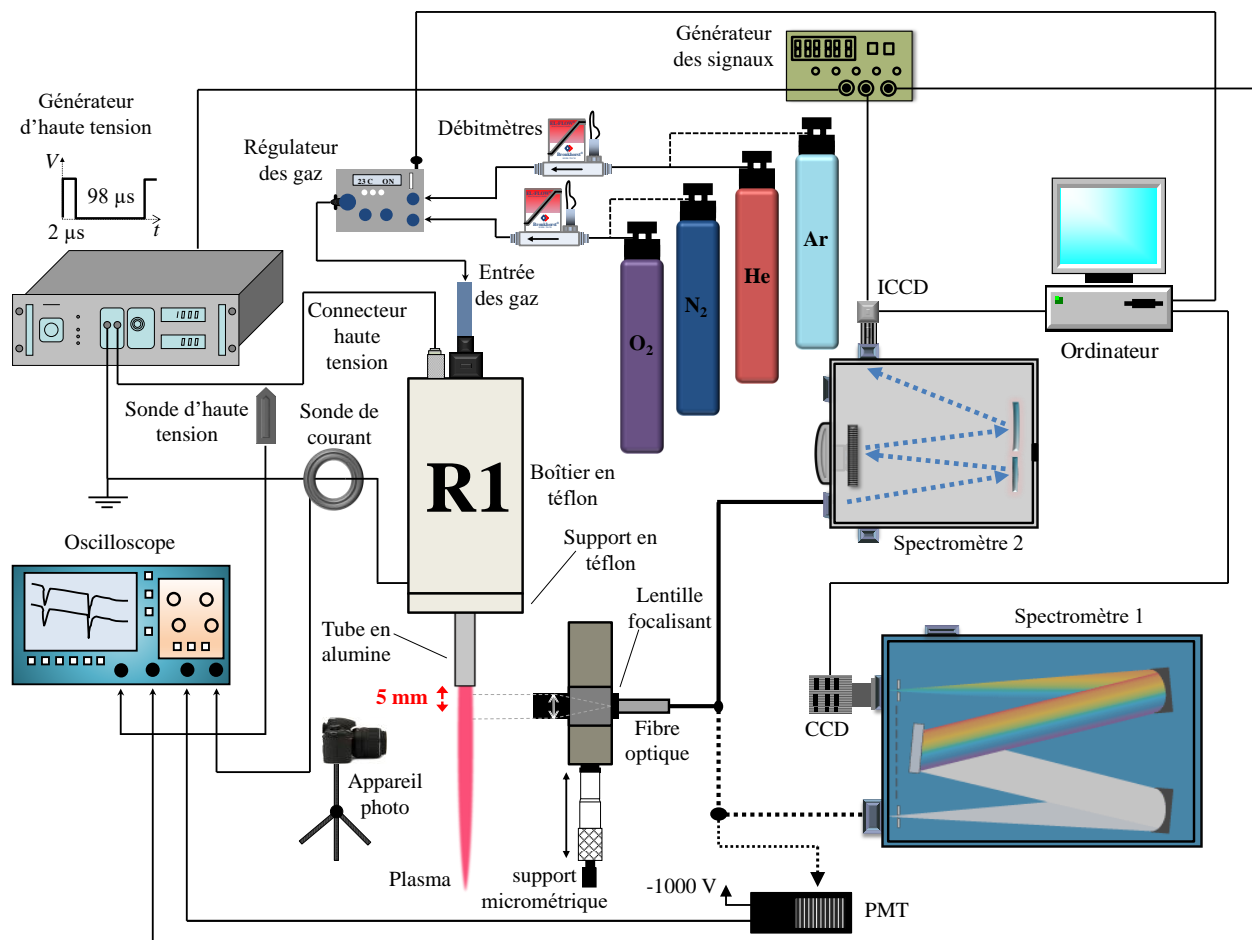


Figure 2.4. Dispositif expérimental du réacteur R1 avec les unités périphériques utilisées pour les mesures de caractérisation.

Mesures électriques

Pour cette étude le réacteur est alimenté par une tension impulsionnelle. Tout d'abord, les paramètres débit de gaz (Q), amplitude de la tension (V_p), fréquence (f) et durée d'impulsion (τ) ont été modifiés dans le cas de l'hélium ($Q=0.2-2$ slm, $V_p=3.5-7.3$ kV, $f=3-15$ kHz, $\tau=0.5-60$ μ s, ce qui implique un rapport cyclique $r_c=0.5-60\%$). De cette façon des valeurs fixes ont ainsi été déterminées pour étudier ensuite des mélanges gazeux: $Q_{totale}=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $\tau=2$ μ s, ce qui implique un rapport cyclique $r_c=2\%$. La sélection de ces valeurs sera justifiée au **Chapitre 3**. Les mesures de tension sont réalisées au moyen d'une sonde haute tension (Tektronix® P6015A, 75 MHz). Les mesures de courant sont réalisées avec une sonde de courant (Tektronix® CT2, 1.2 kHz-200 MHz) positionnée entre l'électrode cylindrique métallique et la masse. Les signaux de

tension et de courant sont visualisés au moyen d'un oscilloscope numérique (Tektronix® TDS3054B, 5 GSamples s⁻¹, 500 MHz).

Mesures optiques

Afin de visualiser les phénomènes lumineux associés aux différentes ondes d'ionisation produites et mesurer leur longueur de propagation, des photographies du plasma sont obtenues à l'aide d'un appareil photo Nikon® D3100. Ces observations sont vérifiées avec un photomultiplicateur (PMT Hamamatsu R928) utilisé ensuite pour enregistrer la variation temporelle de la lumière totale du plasma (intégrée par rapport à la longueur d'onde). Ces analyses optiques macroscopiques permettent d'évaluer simplement l'influence des paramètres électriques, des gaz et des mélanges gazeux sur la longueur de propagation des ondes d'ionisation guidées et sur leurs caractéristiques spatio-temporelles.

La spectroscopie d'émission optique (SEO) permet l'identification des espèces émissives. Le spectromètre utilisé (Jobin-Yvon® 1000M, spectromètre 1 sur la **Figure 2.4**) contient un réseau de 1200 traits mm⁻¹ (blazé à 500 nm) et il est équipé d'un détecteur CCD 3000V. Afin d'acheminer la lumière dans la fente d'entrée du spectromètre, une fibre optique amovible est placée perpendiculairement par rapport aux ondes d'ionisation guidées. Une lentille de focalisation (Oriel® 77644, distance focale de 19 mm) est adaptée devant la fibre. Pour les mélanges gazeux étudiés la fibre est placée à une distance de 5 mm par rapport à l'orifice du tube diélectrique en alumine.

Afin de suivre l'évolution spatio-temporelle des espèces émissives le long de l'onde d'ionisation, et dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Jean Lamour de Nancy (Prof. T. Belmonte et Dr. C. Noël, co-financement CNRS ITS réseau plasmas froids), un spectromètre Jobin-Yvon® Triax 550 (1200 traits mm⁻¹) a été utilisé (spectromètre 2 sur la **Figure 2.4**), équipé d'une caméra ICCD (HORIBA Jobin-Yvon® i-Spectrum Two). Le temps d'exposition de l'ICCD est fixé à 20 ns. Pour les études spatiales, la lumière est introduite dans ce spectromètre au moyen du système optique (fibre optique-lentille) présenté plus haut pour le spectromètre 1. En revanche, les manipulations de SEO résolus en temps sont effectuées avec la fibre optique et sans la lentille focalisant, ce qui implique que dans ce cas que la lumière est intégrée sur toute la distance de propagation du plasma. L'évolution spatio-temporelle des espèces émissives conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de création de chaque espèce.

Du point de vue des applications biomédicales potentielles, l'interaction de ces ondes d'ionisation avec des organismes vivants (cellules, bactéries, etc.) nécessite que la température du plasma soit maintenue proche de l'ambiante, et dans tous les cas inférieure à 40°C afin d'éviter un effet thermique indésirable. Pour cette raison, il est très important de réaliser une étude de l'influence des conditions expérimentales sur la température du plasma. Son évolution spatio-temporelle sera donc examinée dans cette partie, en estimant l'impact du type de gaz utilisé. La méthode appliquée pour l'estimation de la température, est basée sur un calcul de la température rotationnelle d'espèces moléculaires spécifiques. Une fois que leurs distributions rotationnelles expérimentales sont acquises, elles sont ajustées sur des structures simulées à l'aide du logiciel Matlab® en utilisant la méthode décrite dans la référence [114]. Des exemples représentatifs sur le calcul de la température rotationnelle sont donnés au **Chapitre 3**.

Enfin, les manipulations accomplies avec ce dispositif expérimental permettent une analyse qualitative de la variation spatio-temporelle de chaque espèce. C'est-à-dire qu'une comparaison entre les intensités des différentes espèces est hors de contexte d'analyse. De plus, les distributions rotationnelles couvrent une courte région de la longueur d'onde (<6 nm). En fait, il est supposé que la courbe de réponse spectrale du système (spectromètres, fibre optique, etc.), n'est pas perturbée dans une région aussi petite que 6 nm. En ce qui concerne le calibrage en longueur d'onde du spectromètre, celui-ci est réalisé avec une lampe Hg(Ar) (Oriel® 6035). En pratique, des raies caractéristiques du mercure sont enregistrées (par exemple celle à 546.07 nm), puis elles sont comparées avec des raies fournies par le fabricant de la lampe. Ainsi, si le dispositif comporte un décalage en longueur d'onde de la raie mesurée, la valeur expérimentale est corrigée, ce qui permet d'effectuer ensuite une identification fiable des espèces émissives.

2.2.2 Deuxième réacteur étudié (R2): diélectrique en quartz

2.2.2.1 Configuration du réacteur

Le deuxième réacteur testé en régime pulsé est similaire à celui-ci de la **Figure 2.2**. Cette configuration présente une différence notable: le tube en alumine est maintenant remplacé par un tube en quartz. La conductivité thermique du quartz ($1.46 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 293 K) est plus petite que celle de l'alumine ($26\text{-}40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 293 K). Ainsi, il est supposé que, quand la décharge sera établie, le tube diélectrique ne sera pas beaucoup chauffé du fait que le quartz est plus résistant

aux variations de chaleur. Par ailleurs, le quartz est un matériau utilisé dans de nombreuses configurations rapportées dans la littérature [9,10,14,23,31,32,46,48,49, 54,68,81,82,84], permettant la production de plasmas stables se propageant sur quelques centimètres dans l'air atmosphérique. En plus, contrairement au R1, le réacteur R2 présente l'avantage de permettre la caractérisation optique du plasma produit à l'intérieur du tube (cf. **Figure 2.5**). Il est ainsi possible d'établir une comparaison entre la chimie générée à l'intérieur et à l'extérieur du tube, et d'estimer l'influence de l'air atmosphérique sur la production des espèces réactives.

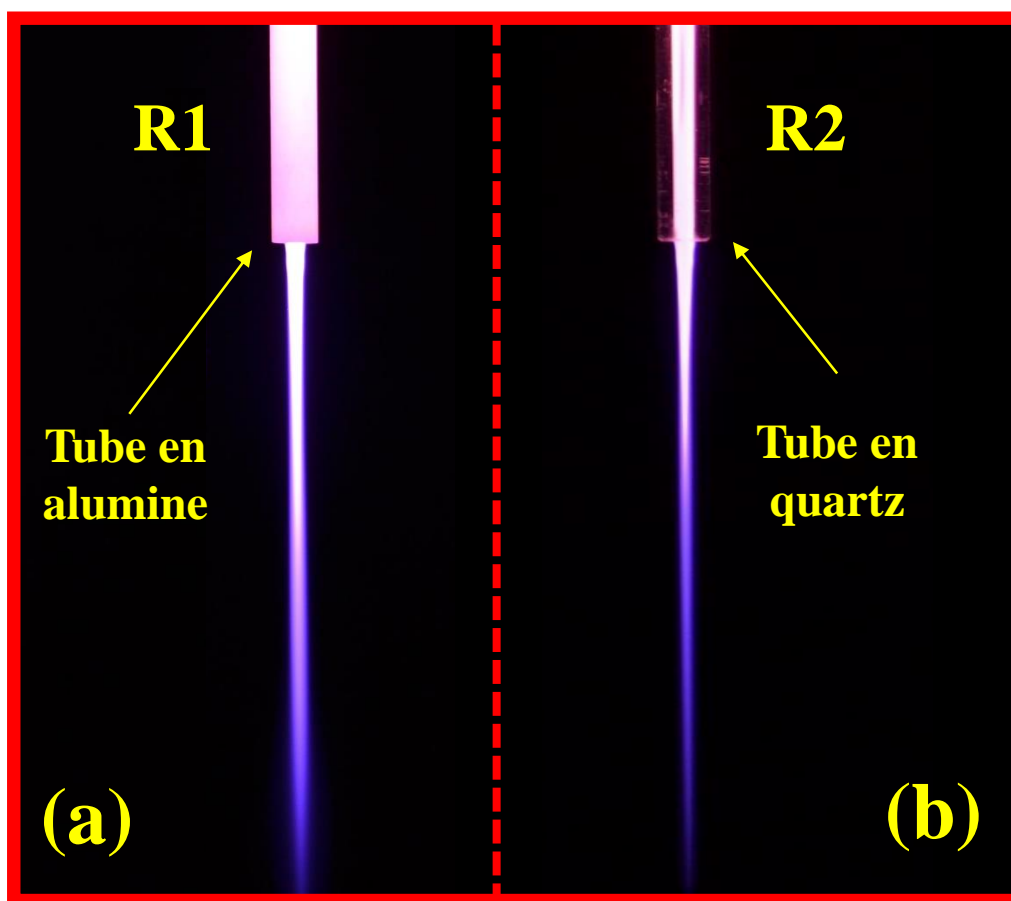


Figure 2.5. Réacteur R1 (a) et réacteur R2 (b): Avec R2 il est possible de caractériser les espèces produites à l'intérieur du tube.

2.2.2.2 Montage expérimental

Mesures électriques

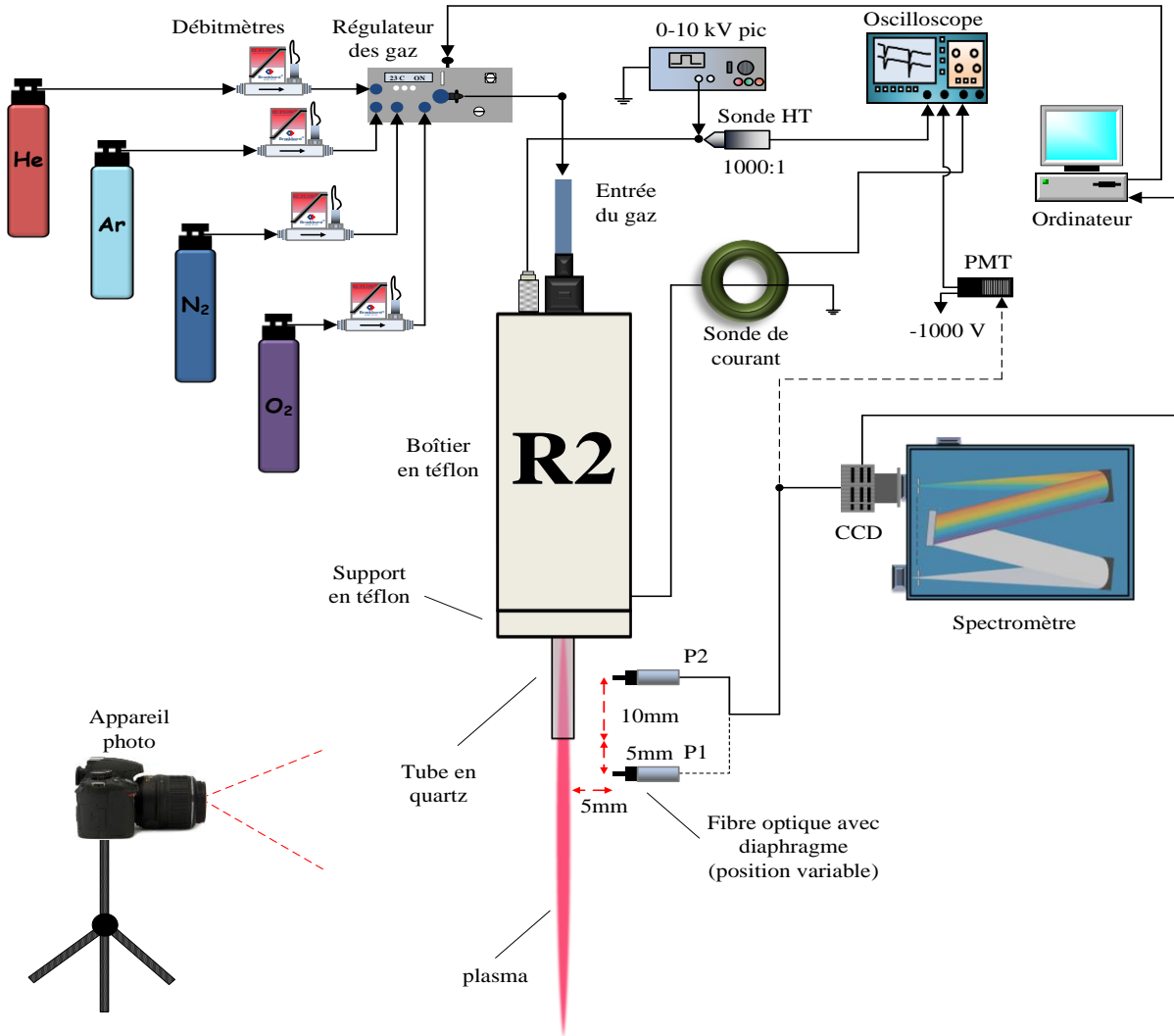


Figure 2.6. Dispositif expérimental du réacteur R2 avec les unités périphériques utilisées pour les mesures de caractérisation.

Le dispositif expérimental du réacteur R2 est indiqué sur la **Figure 2.6**. Le filament de tungstène est connecté à l'arrivée Haute Tension impulsionnelle. L'électrode externe est directement reliée à la masse. Dans le cas de l'hélium, le débit et les paramètres de l'alimentation sont variables: $Q=0.2-2$ slm, $V_p=3.5-7.5$ kV, $f=1-10$ kHz et $r_c=0.5-60\%$. Puis, pour former des mélanges gazeux, ces paramètres ont été fixé: $Q_{totale}=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz et $r_c=1\%$. Le choix des valeurs sera

justifié au **Chapitre 3**. Brièvement, ces valeurs ont été déduites d'après des essais paramétriques réalisés afin de générer un plasma stable et suffisamment luminescent pour effectuer les mesures optiques, et ceci avec n'importe quel gaz plasmagène (hélium, argon, ou avec des mélanges d'azote ou d'oxygène). De plus, ces paramètres électriques sont dans la gamme proposée par la bibliographie pour des configurations DBD du même type [6,9,12,22,30,33,46,48,49,55,58,78-84]. Ainsi, une comparaison directe peut être effectuée avec ces systèmes pour vérifier leur validité. Afin de visualiser les grandeurs électriques, les mesures sont réalisées avec l'oscilloscope (Tektronix® TDS3054B) et la sonde HT (Tektronix® P6015A, 75 MHz bande passante). Le courant de la DBD radiale est mesuré avec un transformateur de courant présentant une large bande passante (Pearson Electronics ® 6585, 40 Hz - 250 MHz).

Les gaz choisis sont à nouveau l'Hélium et l'Argon (pureté 99.999%). En outre, de petits pourcentages de N₂ ou d'O₂ (0.01-0.05 slm, correspondant à 0.49-2.44% d'introduction dans He ou Ar) sont injectés comme additifs dans les gaz rares de manière à conserver un débit total constant de 2slm (100%). Les débits des gaz sont ajustés avec précision à l'aide de quatre débitmètres (Bronkhorst® High-Tech EL-FLOW) pilotés par un régulateur de gaz (**Figure 2.6**).

Mesures optiques

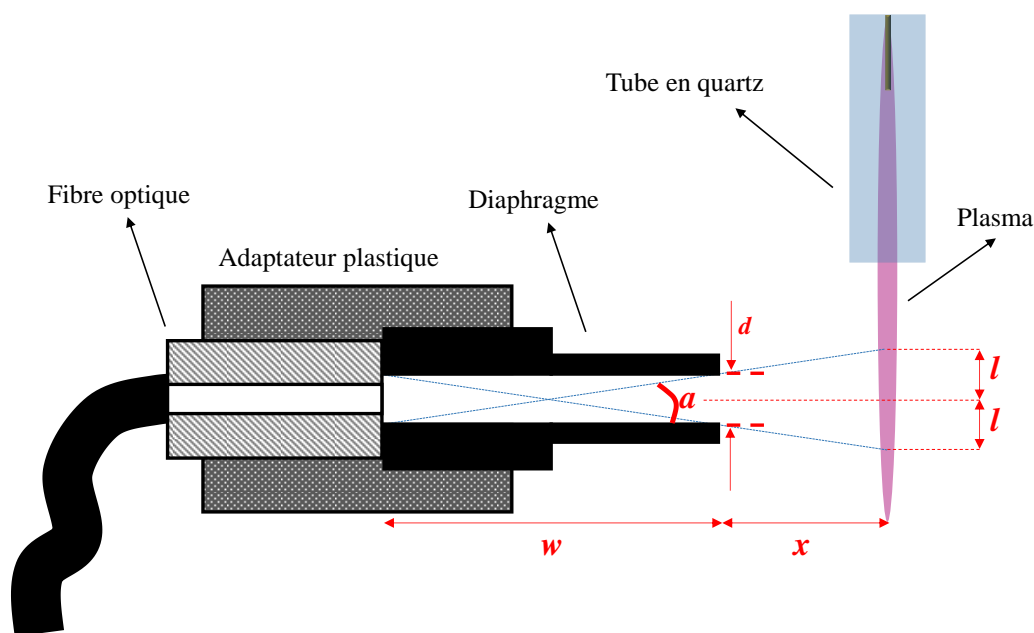


Figure 2.7. Diaphragme utilisé pour éviter le chevauchement spatial entre les positions P1 et P2. Une résolution spatiale de 2 mm est obtenue.

Pour examiner l'impact des mélanges gazeux sur la longueur de propagation du plasma, des mesures optiques macroscopiques sont effectuées à l'aide de l'appareil photo décrit à la section 2.2.1 (Nikon D3100). De plus, un photomultiplicateur (PMT Hamamatsu R928) est utilisé, permettant une mesure précise de la longueur de propagation des ondes d'ionisation produites et l'étude d'évolution temporelle de leur lumière totale (intégré par rapport à la longueur d'onde).

Des mesures spectroscopiques sont de surcroît effectuées en deux positions caractéristiques (cf. **Figure 2.6**). La première position (P1) est fixée à une distance de 5 mm à partir de l'orifice du tube en quartz (identique à celle examinée avec le réacteur en alumine). La seconde position (P2) se trouve à une distance de 10 mm vers le haut à partir de l'orifice du tube en quartz (elle correspond à une analyse optique à l'intérieur du tube, où l'influence de l'air est pratiquement négligeable). L'identification des espèces émissives est réalisée dans une vaste gamme de la longueur d'onde (200-900 nm) au moyen du spectromètre (1000M Jobin Yvon[®], 1200 traits/mm, blazé à 500 nm). Celui est équipé avec une caméra CCD 3000V et une fibre optique (Ceramoptec[®] UV 1500/1590N) ayant une large réponse spectrale et pouvant se déplacer le long de l'axe de l'onde d'ionisation. À partir de spectres rotationnels et vibrationnels, la température rotationnelle et vibrationnelle est estimée à l'aide du logiciel Matlab[®] (cf. **Chapitre 3**). Enfin pour éviter le chevauchement spatial de la lumière émise à chaque position de la fibre, un diaphragme spécifique est utilisé (cf. **Figure 2.7**) permettant d'obtenir une résolution spatiale de 2 mm ($l=1$ mm). Ces dimensions sont calculées pour $w=30$ mm, $d=1.5$ mm et $x=5$ mm en utilisant l'équation suivante (a signifié l'angle d'acceptation de la lumière par le diaphragme):

$$\tan a = \frac{d}{w} = \frac{l + d / 2}{w + x} \quad (2.1)$$

Concernant le calibrage en longueur d'onde du spectromètre, celui-ci est réalisé avec une lampe Hg(Ar) (Oriel[®] 6035). Contrairement au réacteur en alumine, une attention particulière est donnée ici sur l'interprétation des intensités relatives des espèces, en calibrant le système spectroscopique de façon approprié. De ce fait, les intensités des espèces émettant aux différentes longueurs d'onde, sont comparables. En effet la sensibilité spectrale relative du système a été estimée et ceci a pu être réalisé à partir d'une procédure de calibration et à l'aide d'une lampe spectrale (Newport[®] 6333). Selon le fabricant de la lampe, lorsqu'elle est polarisée à 12 V (TDK-Lambda[®] SWS150-12), elle atteint une température de 3300 K. En considérant l'irradiance spectrale théorique d'un corps noir à 3300 K et la réponse expérimentale du système de la lampe,

des coefficients correcteurs sont obtenus. Ces facteurs de correction sont ensuite appliqués aux spectres globaux enregistrés dans la gamme de longueur d'onde de 300 à 900 nm. Pour la région 200-300 nm, l'émissivité de la lampe est insuffisante dans cette gamme pour faire une calibration fiable. La procédure de calibration du système est décrite en détail à l'**Annexe 2**.

Pour terminer, en raison des valeurs inégales d'intensité des différentes espèces obtenues pour les différents mélanges gazeux, la fente de sortie et le temps d'intégration du spectromètre ont été adaptés de manière appropriée. En outre, la courbe spectrale de transparence du tube en quartz n'est pas disponible. Ainsi une comparaison quantitative des émissions relatives entre les espèces enregistrées au niveau des positions P1 et P2 doit donc être évitée. Chaque fois que les intensités relatives seront comparables, nous le mentionnerons.

2.3 Alimentation Sinusoïdale

Les réacteurs utilisés avec l'alimentation sinusoïdale sont au nombre de quatre: R1, R3, R4 (diélectrique en alumine) et R5 (diélectrique en quartz).

Les réacteurs sont alimentés par une HT sinusoïdale fournie par une alimentation construite dans le laboratoire de Patras. La valeur crête-à-crête de l'amplitude de la tension (V_{pp}) peut être modifiée de 0 jusqu'à 12 kV tandis que la fréquence (f) peut varier de 5 jusqu'à 20 kHz. Cette alimentation présente une grande simplicité d'utilisation en raison de sa taille et elle est exploitée par de nombreuses équipes pour la génération de plasmas froids stables et reproductibles [13,15,21,23,26,29-31,36,45,50]. En plus, pour des réacteurs identiques, il est intéressant d'établir une comparaison entre les ondes d'ionisation issues de cette alimentation et celles issues de l'alimentation pulsée (cf. **Section 2.2**).

2.3.1 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine

2.3.1.1 Configuration du réacteur

Le réacteur R1 fonctionne avec un diélectrique en alumine (cf. **Figure 2.2**). Ce dernier est une configuration améliorée du réacteur R3 (**Section 2.3.2**) qui n'est pas adapté à l'alimentation pulsée pour des raisons thermiques (voir **Section 2.3.2**).

Le réacteur R1 constitue quant à lui une configuration pouvant opérer sous les deux types d'alimentations. Il s'agit donc d'une bonne base pour évaluer qualitativement le rôle de chaque système sur les caractéristiques du plasma généré. Les manipulations réalisées avec ce réacteur ont permis d'analyser les caractéristiques électriques et optiques du plasma. Par ailleurs, une approche applicative a permis de tester l'efficacité du plasma dans le domaine biomédical et plus spécifiquement sur le traitement de liposomes (cf. **Figure 2.8**). L'applicabilité des liposomes comme modèles cellulaires pour étudier les différents paramètres qui modulent les interactions entre les cellules et le plasma, est une approche intéressante en raison du faible coût et de la préparation rapide et facile par rapport à la culture cellulaire.



Figure 2.8. Réacteur R1 traitant des liposomes. Conditions de la manip: $V_{pp}=11.5$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

2.3.1.2 Montage expérimental

Mesures électriques

Pour les expériences mis en œuvre, les valeurs des paramètres électriques ont été fixées: $V_{pp}=11.5$ kV et $f=10$ kHz. Ces paramètres ont été choisis d'après une étude paramétrique de manière à assurer la production d'un plasma long et reproductible ayant une température proche de l'ambiante. Le gaz plasmagène est le même qu'à la section 2.2.1, c'est-à-dire, l'hélium de haute pureté (N50). Son débit est gardé constant à 2 slm à l'aide d'un contrôleur de débit (Aalborg GFC 17). La tension et

le courant sont mesurés en utilisant une sonde Haute Tension (Tektronix P6015, DC-75 MHz) et un transformateur de courant (Pearson Electronics® 6585, 40 Hz-250 MHz). Les signaux correspondants sont observés avec un oscilloscope numérique (LeCroy WaveRunner 44Xi-A, 400 MHz, 5 GSamples s⁻¹).

Mesures optiques

Les espèces générées dans le plasma sont identifiées et analysées ici en appliquant la méthode de SEO déjà mentionnée. La lumière provenant d'une zone de 20 mm le long de l'onde d'ionisation, est captée par une fibre optique (Oriel 77556, UV-visible). Celle-ci est reliée à un monochromateur (Jobin Yvon THR 1000, 170-750 nm, 2400 traits mm⁻¹) équipé avec un détecteur PMT (Hamamatsu R928, 185-900 nm). L'analyse de l'évolution temporelle de la lumière est réalisée à l'aide d'un photomultiplicateur (PMT) (Hamamatsu R1508, 185-850 nm). De plus, la température du plasma est estimée à partir de la même procédure qu'aux sections mentionnées précédemment.

2.3.2 Deuxième réacteur étudié (R3): diélectrique en alumine

2.3.2.1 Configuration du réacteur

La **Figure 2.9** illustre le premier réacteur qui a été développé au début de ce travail pour effectuer différentes études paramétriques. Tous les autres réacteurs développés ensuite, sont des versions améliorées. Particulièrement en régime pulsé, le réacteur R3 présente le désavantage que la température des électrodes augmente notablement (le courant DBD mesuré en régime pulsé est beaucoup plus élevé par rapport à son correspondant en régime sinusoïdal et par conséquent nous attendons que les pertes thermiques dues à l'effet Joule soient plus élevées) détériorant de plus en plus le corps en plexiglas. Un autre désavantage est qu'en régime pulsé, le temps de montée et de descente de la tension sont de l'ordre de la nanoseconde ce qui implique des harmoniques de l'ordre de GHz. Dans cette région de la fréquence, le terme imaginaire de la permittivité diélectrique de plexiglass devient dominant (par rapport au terme réel qui est important normalement pour des valeurs de la fréquence de l'ordre du MHz) et les pertes diélectriques sont maximisées. Ceci induit un endommagement à l'intérieur du matériau. Ainsi, le réacteur ne peut pas être allumé pour de longues périodes de temps. Pour cette raison, ce réacteur sera étudié seulement en régime sinusoïdal permettant de réaliser une étude paramétrique pour déterminer les défauts principaux de cette

configuration. Les résultats obtenus montrent que en modifiant les paramètres du système (type de gaz, débit, amplitude de la tension et fréquence), la température peut être ajustée. Ces résultats présentés au **Chapitre 3**, offrent des informations essentielles pour l'amélioration de DBDs. Un bon exemple est le réacteur R1 présenté ci-dessus qui fonctionne très bien sous les deux régimes.

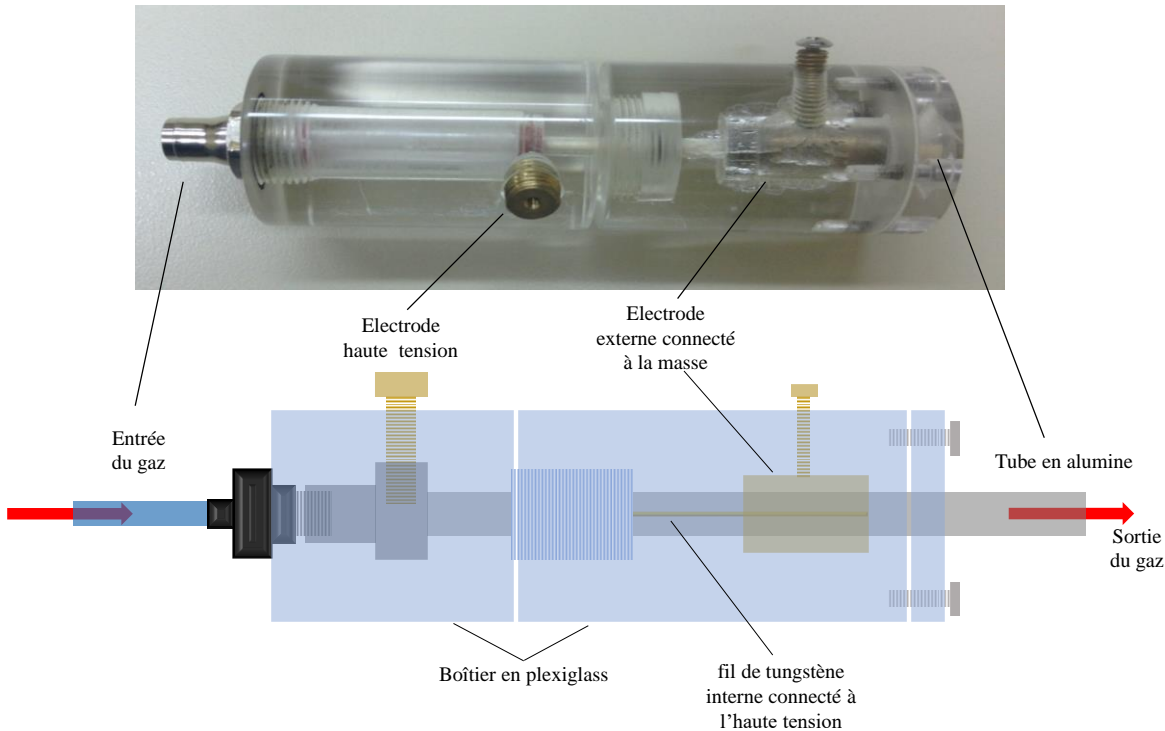


Figure 2.9. Configuration du réacteur R3. Les éléments principaux qui composent le réacteur sont translucides.

La structure du réacteur R3 suit la géométrie DBD coaxiale similaire à celle du R1. Le gaz plasmagène est évacué dans l'air ambiant au travers d'un tube capillaire en alumine ($\varnothing_{\text{interne}}=1.14\text{mm}$, $L=75\text{mm}$). L'électrode interne est un filament en tungstène ($\varnothing=125\text{ }\mu\text{m}$) inséré dans le tube et polarisé par une haute tension sinusoïdale. L'électrode externe ($L=30\text{ mm}$), qui est connecté directement à la masse, est un cylindre métallique creux serré sur la surface externe du tube. Le réacteur est logé dans un boîtier en plexiglas.

2.3.2.2 Montage expérimental

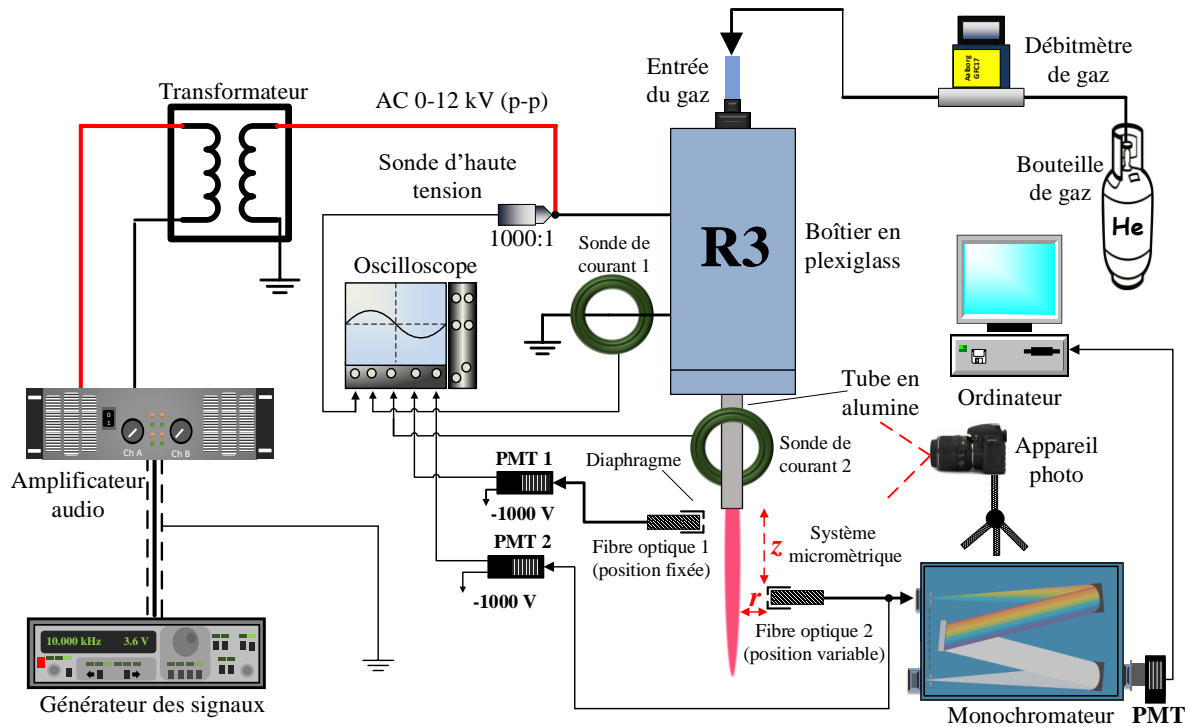


Figure 2.10. Dispositif expérimental du réacteur R3 avec les unités périphériques impliquées dans les mesures.

Mesures électriques

La configuration détaillée du réacteur R3 est représentée sur la **Figure 2.9** et son montage expérimental est illustré sur la **Figure 2.10**. Les paramètres électriques ont été fixés en accord avec les données de la littérature [13,15,21,23,26,29-31,36,45,72,73], dans la gamme suivante: $V_{pp}=4-11$ kV et $f=7-18$ kHz.

Le gaz plasmagène est l'hélium (pureté N50). Son débit est réglé avec précision jusqu'à 2 slm à l'aide d'un contrôleur du débit (Aalborg® GFC 17). La tension appliquée aux électrodes est mesurée avec une sonde haute tension ayant une large bande passante (North Star®, PVM-4, DC-110MHz). Les courants des différentes décharges, c'est-à-dire, de la DBD radiale et des ondes d'ionisation guidées, sont mesurés en même temps à l'aide de deux transformateurs de courant identiques (Pearson Electronics® 6585, 40Hz-250MHz). Tous les signaux sont visualisés simultanément à l'aide d'un oscilloscope numérique (LeCroy® WaveRunner 44Xi-A, 400MHz, 5 GSamples s⁻¹).

Mesures optiques

Tout d'abord, la longueur de propagation des ondes d'ionisation est évaluée pour chaque condition de fonctionnement à l'aide d'un appareil photo (Canon® EOS 5D Mark II) et d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R928). De cette façon, les valeurs des paramètres du système sont déterminées de manière à obtenir la plus longue propagation. Ces valeurs sont ensuite maintenues constantes pour effectuer une étude optique spatiotemporelle des ondes d'ionisation.

À la condition retenue et pour réaliser des mesures optiques latérales, deux fibres optiques identiques (FOs: Oriel® 77556, UV-visible) sont alignées de façon opposé, perpendiculairement à l'axe du plasma (cf. **Figure 2.10**). La FO No 1 est fixée à une position proche de la sortie du tube, de façon que son cône d'acceptation reçoive la lumière émise par une zone présélectionnée à partir de l'orifice de tube ($z'=0$ mm, $z'=z-75$ mm). La FO No 2 peut être déplacée horizontalement le long de la direction z (axe du plasma). Pour éviter le chevauchement des zones scannées pendant le balayage spatial, un diaphragme optique plastique est adapté devant chaque fibre. Ses caractéristiques géométriques sont illustrées dans la **Figure 2.7**. La lumière recueillie par chaque fibre optique est ainsi directement amenée aux photocathodes de deux photomultiplicateurs identiques (PMTs: Hamamatsu® R928, 185-900 nm réponse spectrale). Ceux-ci sont enregistrés avec une impédance (50Ω) pour une visualisation sur l'oscilloscope précédemment mentionné. Ainsi, le signal correspondant à l'émission enregistrée à chaque position, est étudié. Enfin, pour une distance donnée ($\Delta z'$) entre les centres des zones scannées et une valeur du retard temporel (Δt) connu entre les signaux des PMTs, la vitesse moyenne de propagation des ondes d'ionisation ("balles de plasma") (v_{mean}) sera estimée suivant l'équation (2) :

$$v_{mean} = \frac{\Delta z'}{\Delta t} \quad (2)$$

Les mesures en SEO permettent d'étudier la température du gaz et la production des espèces émissives en fonction de la distance le long de propagation des "balles de plasma". Pour effectuer les mesures de SEO spatiales, la FO No 2 est alternativement reliée au monochromateur de la section **2.3.1** (Jobin Yvon® THR 1000, 170-750 nm, 2400 traits mm⁻¹). Ce dernier est équipé avec le système d'acquisition SpectrAcq2 (Jobin Yvon®). Un PMT (Hamamatsu® R928, 185 à 900 nm) est connecté à sa fente de sortie pour analyser la lumière. Concernant les spectres globaux, le même diaphragme est adapté devant la FO No 2. Néanmoins, pour les études spatiales des températures

rotationnelles, un autre diaphragme sera utilisé. Sa géométrie est similaire à celle de la **Figure 2.7**, quoique ses dimensions soient adaptées pour acquérir une résolution spatiale de 5 mm (cf. $l=2.5$ mm, $w=15$ mm, $d=3$ mm et $x=5$ mm). Pour l'estimation de la température du gaz, des distributions rotationnelles expérimentales des espèces-sondes, sont ajustées avec des structures simulées générées à l'aide du logiciel Matlab® [114] (cf. **Chapitre 3**).

Enfin, en ce qui concerne le calibrage par rapport à la longueur d'onde, il a été réalisé avec une lampe Hg (Ar) (Oriel® 6035) en suivant la procédure décrite aux paragraphes précédents. Pour effectuer une étude quantitative, identique à la section **2.2.2**, une attention spéciale est accordée à la calibration de l'efficacité spectrale relative de l'ensemble du système optique (réseau du monochromateur, fibres optiques et PMTs). Elle est évaluée avec la même lampe spectrale utilisée pour le réacteur R2 en quartz (Newport® 6333) (la procédure de calibration est décrite à l'**Annexe 2**). De cette façon, les intensités relatives (résolues spatialement et intégrées au temps) des espèces identifiées le long de propagation des "balles de plasma", sont évaluées et comparées.

2.3.3 Troisième réacteur étudié (R4): diélectrique en alumine

2.3.3.1 Configuration du réacteur

La configuration du réacteur R4 est représentée **Figure 2.11**. Il s'agit du réacteur R3 décrit précédemment modifié de manière à pouvoir réaliser une étude thermique. De manière identique au réacteur R3, un tube en alumine constitue le diélectrique ($\varnothing_{\text{interne}}=1.14$ mm, $\varnothing_{\text{externe}}=2.5$ mm, $L=115$ mm). L'électrode interne, polarisée avec l'alimentation sinusoïdale, est un filament en tungstène ($\varnothing=125$ μm) avec son extrémité à une distance de 30 mm par rapport à la sortie du tube. Cette disposition ressemble à celles déjà présentées (cf. **Section 2.3.2**) sauf que l'électrode externe n'est pas couverte par un boîtier en plexiglass. Ainsi, une petite partie du réacteur est logée dans le boîtier en plexiglas tandis que la partie la plus longue (tube céramique avec l'électrode externe) se trouve directement en contact avec l'air atmosphérique. Ceci permet de remplacer facilement les électrodes externes dont la longueur est variable de 5 jusqu'à 30 mm pour effectuer des mesures de température (voir ci-dessous).

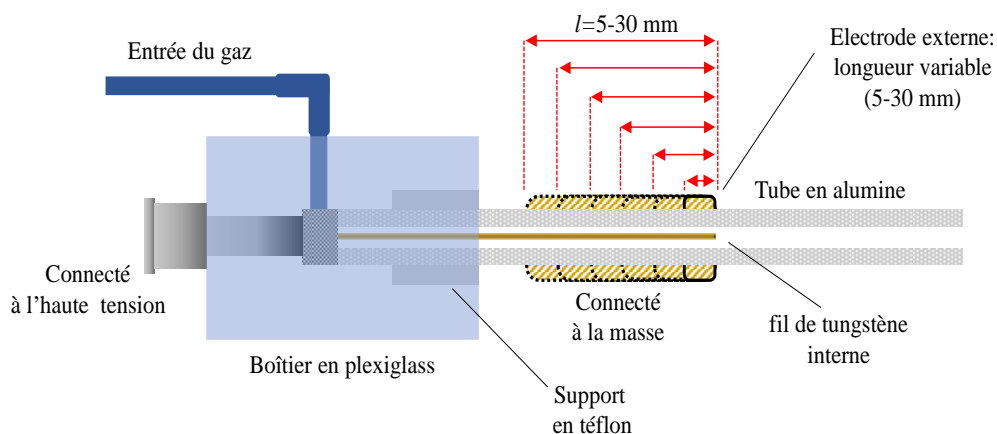


Figure 2.11. Configuration du réacteur R4 en détail. Six différentes longueurs de l'électrode externe sont réalisées: 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mm schématisées en lignes pointillées.

2.3.3.2 Montage expérimental

Mesures électriques et thermiques

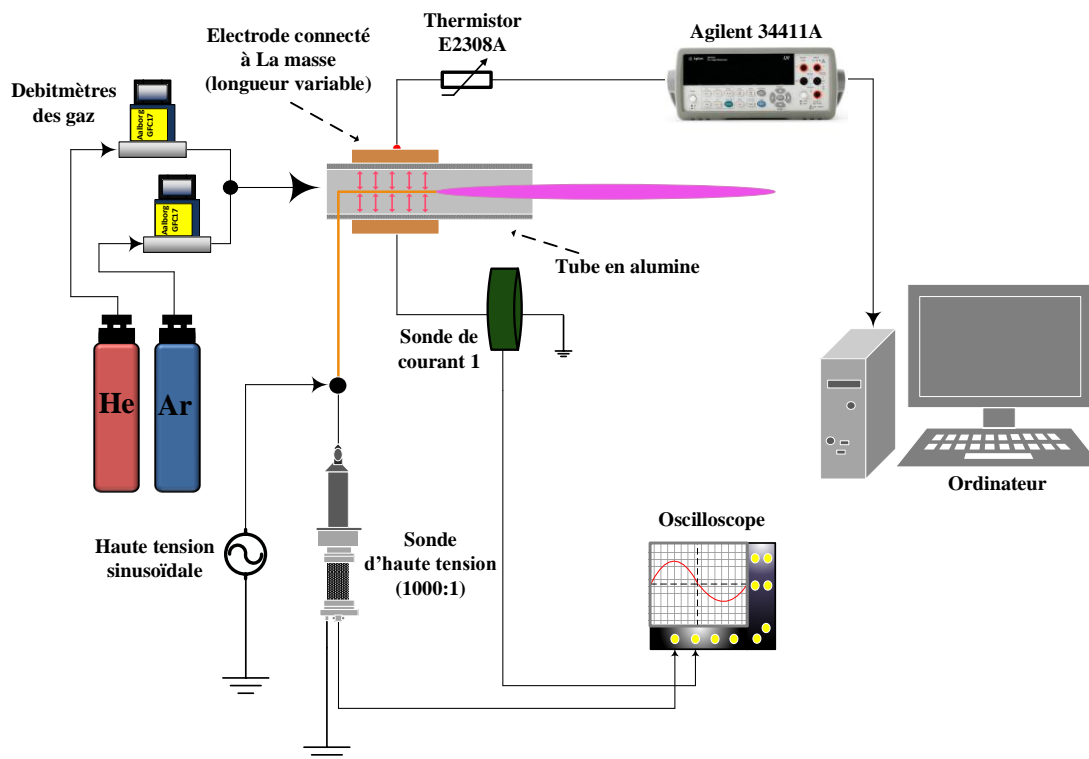


Figure 2.12. Dispositif expérimental du réacteur R4 avec les unités périphériques utilisées pour les mesures.

Le montage expérimental du réacteur R4 est représenté sur la **Figure 2.12**. Une étude paramétrique supplémentaire à celle mis en œuvre avec le réacteur R3, est réalisée avec ce réacteur: Plusieurs valeurs du débit du gaz, de la tension et de la fréquence sont examinées dans cette étude: $Q=0.5-3$ slm (à l'aide des deux contrôleurs du débit Aalborg® GFC 17) $V_{pp}=7, 8, 9, 10$ et 11 kV et $f=7, 10, 13, 16$ et 19 kHz respectivement. Les gaz plasmagènes examinés sont l'hélium et l'argon (pureté N50). La tension appliquée aux électrodes est mesurée avec la même sonde d'haute tension qu'auparavant (North Star®, PVM-4, DC-110MHz). Le courant de la décharge DBD est mesuré à l'aide d'un transformateur de courant (Pearson Electronics® 6585, 40 Hz-250MHz). Les signaux électriques sont visualisés simultanément à l'aide du même oscilloscope numérique (LeCroy® WaveRunner 44Xi-A, 400MHz, 5 GSamples s^{-1}).

Du point de vue des applications biomédicales, il est important d'examiner si le changement des paramètres du système mentionnés ci-dessus, induit une variation sur la température du plasma et du réacteur. Pour cette raison, une étude thermique a été effectuée avec le réacteur R4 en mesurant la température de la surface d'électrode externe avec un système de thermistance (cf. **Figure 2.12**, Thermistor E2308A-Agilent 34411A). Bien que cette température ne soit pas directement mesurée au sein du plasma, elle offre une bonne approximation de la température du gaz permettant ainsi de suivre ces variations. Pour une longueur d'électrode fixée, l'évolution temporelle de la température est enregistrée en fonction de diverses valeurs du débit des gaz, de la tension et de la fréquence. Ainsi, à chaque condition, une valeur de saturation (T_{sat}) peut être obtenue en fonction des paramètres.

Mesures avec une caméra ICCD

Cette partie est consacrée à l'étude de l'évolution spatio-temporelle des "balles de plasma" dans l'air atmosphérique à l'aide d'une caméra ICCD (Intensified Charge-Coupled Device). Le plasma est généré par le réacteur R4 qui est modifié de sorte à contenir seulement le fil de tungstène à l'intérieure du tube. De nombreuses études similaires ont été réalisées avec des systèmes fonctionnant en régime pulsé [9,48,49,52,55,56,58,59,66,69,81,82,84,202-205]. Cependant, cette étude est réalisée en régime sinusoïdal et permet d'obtenir des résultats malgré les difficultés rencontrées pour réaliser des expériences avec la camera ICCD.

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser la synchronisation de la caméra est illustré dans la **Figure 2.13**. L'électrode cylindrique externe du réacteur R4 est maintenant enlevée. Ceci

pour assurer des conditions stables pendant les mesures comme il sera expliqué au **Chapitre 4**. La tension est appliquée sur l'électrode interne, c'est-à-dire, le fil de tungstène. Les valeurs des paramètres électriques ont été fixées : $V_{pp}=11$ kV et $f=10$ kHz. Le gaz plasmagène est l'hélium pur (N50) dont le débit est maintenu constant à 2 slm à l'aide d'un contrôleur de débit (Aalborg GFC 17). Ces valeurs ont été choisies par rapport aux manipulations effectuées avec les réacteurs présentés précédemment afin de générer un plasma long et assez lumineux pour effectuer les études spatiotemporelles. Afin de mesurer la tension appliquée, une sonde haute tension à large bande passante est utilisée (North Star, PVM-4, le DC-110MHz). La forme de la tension est analysée avec un oscilloscope numérique (LeCroy WaveRunner 44Xi-A, 400 MHz, 5 GSamples s^{-1}).

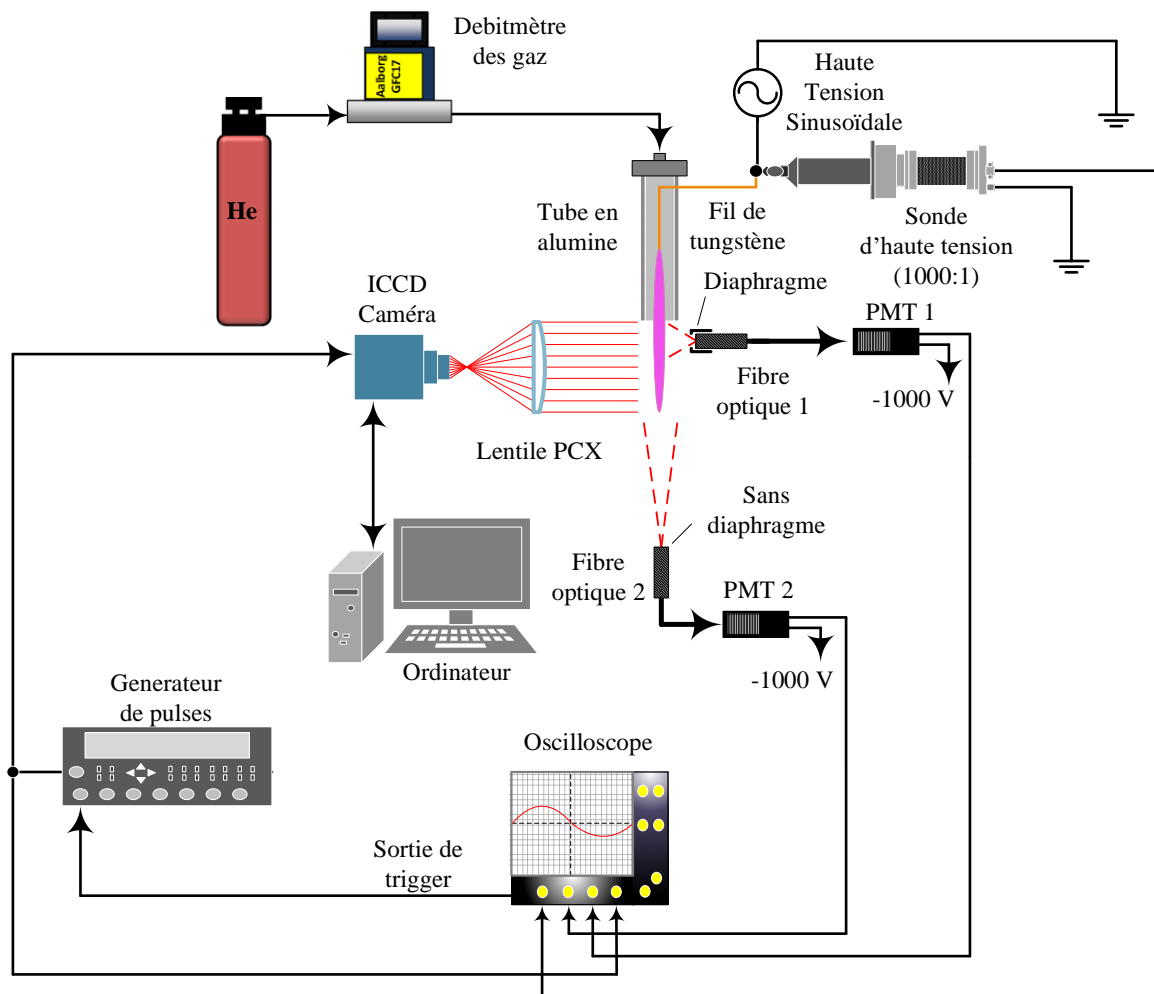


Figure 2.13. Dispositif expérimental du réacteur R4 modifié pour les mesures avec une caméra ICCD.

L'étude de la propagation de "balles de plasma" à l'échelle de la nanoseconde, est effectuée avec une caméra ICCD (Andor iStar DH734-18F-03) équipée avec une lentille plan-convexe (Edmund Optics® 47-395, distance focale de 200 mm, VIS-NIR) et commandé par ordinateur (PC). Pour enregistrer les images des "balles de plasma", un signal TTL est utilisé pour amorcer la caméra. Pour y parvenir, un générateur d'impulsions (PG: Stanford Research Systems, Inc., modèle DG535) et deux photomultiplicateurs identiques (PMT: Hamamatsu R928, 185 à 900 nm) sont installés comme illustré dans la **Figure 2.13**. Chaque PMT est équipé avec une fibre optique (Oriel 77556, UV-visible). Pour les observations latérales à l'axe de propagation, la fibre optique 1 (PMT 1) recueille la lumière émise par une zone bien définie de 2 mm (voir **Figure 2.7**) s'étendant vers l'extérieur de l'orifice du tube (point de référence). Pour les observations axiales, la fibre optique 2 (PMT 2), dont le centre est aligné avec l'axe de propagation, est placée à une distance de 80 mm du point de référence. Ainsi, le PMT 2 est capable de détecter la lumière immédiatement après sa génération à l'intérieur du tube avant sa détection par le PMT 1. La procédure analytique de la synchronisation et les résultats obtenus à l'aide de l'ICCD sont décrits dans le **Chapitre 4** (cf. **Section 4.4**).

2.3.4 Quatrième réacteur étudié (R5): diélectrique en quartz

2.3.4.1 Configuration du réacteur

Il s'agit du réacteur R4 équipé à présent d'un tube en quartz. Cette modification est réalisée car nous attendons des températures moins élevées pour le réacteur en quartz (cf. **Section 2.2.2.1**) en comparaison avec celui en alumine.

2.3.4.2 Montage expérimental

Le montage expérimental du réacteur est le même que celui de la **Figure 2.11**. Le matériel utilisé et les diagnostics sont identiques au réacteur R3 en alumine. Les mesures électriques, optiques et thermiques sont décrites à la **Section 2.3.3.2**. Les résultats obtenus sont donc directement comparables avec ceux obtenus en alumine (cf. R4). Ainsi, une estimation de l'efficacité de chaque réacteur par rapport aux différentes applications et spécialement les biomédicales peut être faite. De plus, avec les études présentes il est possible d'optimiser les géométries DBD vers le développement de nouveaux réacteurs.

2.4 Synopsis des différentes configurations

Dans ce chapitre nous avons présenté les réacteurs DBD étudiés dans le cadre de ce travail ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés lors des différentes manipulations. Ces réacteurs ont été alimenté au moyen de deux formes différentes de tension: impulsionnelle (réacteurs R1 et R2) et sinusoïdale (réacteurs R1 et R3, R4 et R5). Les mesures ont été classées principalement en deux types: **a)** électriques et **b)** optiques. Chaque réacteur a été caractérisé pour produire un plasma reproductible et stable. Dans ces conditions, différents facteurs ont été étudiés, comme par exemple la modification de la réactivité chimique et la température du gaz, paramètres importants pour différentes applications. Ainsi, des essais paramétriques ont été réalisés en changeant les valeurs de paramètres principaux de chaque système (gaz d'opération, amplitude de la tension, fréquence, rapport cyclique en régime pulsé, géométrie du réacteur, etc.). Certains réacteurs étudiés (R3, R4 et R5) ne peuvent pas fonctionner en régime impulsionnelle. Ainsi, le développement d'autres configurations opérationnelles avec les deux types d'alimentations a été réalisé.

Chapitre 3

Résultats Expérimentaux en Régime Pulsé

3.1 Introduction

Une introduction générale sur les caractéristiques principales des micro-plasmas froids générés à la pression atmosphérique a été faite au **Chapitre 1** tandis que les dispositifs expérimentaux des différents réacteurs étudiés en régime pulsé et sinusoïdal ont été décrits au **Chapitre 2**. Ce chapitre est consacré à la présentation de résultats expérimentaux obtenus avec les réacteurs alimentés en régime pulsé et à l'interprétation des aspects physicochimiques du plasma généré.

Comme discuté au **Chapitre 1**, la plume visible du plasma est formée par des ondes d'ionisation guidées par les tubes diélectriques et les canaux de gaz nobles (généralement l'hélium ou l'argon) pénétrant dans l'air ambiant. Ces gaz présentent un coefficient d'ionisation plus élevée par rapport l'air (pour le même champ électrique réduit) facilitant ainsi la création des avalanches électroniques critiques. Par conséquent, un milieu chimiquement riche est créé en phase gazeuse contenant des espèces réactives de l'azote et de l'oxygène (RNS et ROS respectivement) tels que les NO_x , les radicaux OH et O, des molécules oxydatives à l'état fondamental comme l'ozone (O_3) [103-105] et des états métastables [99]. De plus, la contribution des radiations UV [104] (ou d'autres photons énergétiques), d'espèces chargées [115] et du champ électrique [20] aux caractéristiques des ondes d'ionisation, semble d'importance en favorisant une synergie entre toutes ces composantes énergétiques. Cependant, des effets thermiques possiblement induits par le plasma [104] doivent être évités spécialement pour les applications biomédicales. Dans ce chapitre nous examinerons quelques facteurs capitaux pour le comportement physicochimique du plasma afin de développer des sources/réacteurs utiles pour différentes applications et surtout les biomédicales.

En ce qui concerne l'alimentation pulsée, deux réacteurs seront étudiés (cf. **Section 2.2**): Le réacteur R1 (diélectrique en alumine) et le R2 (diélectrique en quartz). Les aspects électriques, optiques et thermiques du plasma généré, seront étudiés en fonction de différents paramètres du système, c'est-à-dire, le type et le débit du gaz plasmagène, les mélanges gazeux (He , Ar , $\text{He-N}_2/\text{O}_2$ et $\text{Ar-N}_2/\text{O}_2$), l'amplitude de la tension, la fréquence et le rapport cyclique. Ainsi, la possibilité d'améliorer la réactivité chimique des ondes d'ionisation sera vérifiée et la meilleure configuration par rapport aux applications (réacteur, gaz vecteur et/ou mélanges gazeux, conditions électriques, etc.) sera définie.

3.2 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine

Comme il a été mentionné au **Chapitre 1**, plusieurs systèmes d'ondes d'ionisation guidées sont proposés dans la bibliographie pour des applications biomédicales. Diverses études de base [30,116,203-207] ont été réalisées pour une meilleure compréhension du comportement de ces ondes d'ionisation. Il a été montré que l'alimentation impulsionnelle permet de réduire la consommation d'énergie électrique pour produire d'importantes concentrations d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) [30]. Les températures rotationnelle et vibrationnelle, facteurs déterminants pour la biocompatibilité des ondes d'ionisation, sont régulièrement évalués à l'aide des transitions suivantes: $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ de la molécule OH [30,81,99,101], $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_u^+$ de l'ion N_2^+ (FNS) [99,101] et $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ de la molécule N_2 (SPS) [6,48,55,203,206-207]. Comme analysé au **Chapitre 1** (cf. **Section 1.3.1.2**), la température rotationnelle est un indicateur fiable de la température du gaz tandis que l'excitation vibrationnelle est responsable de la réactivité chimique produite dans le plasma.

Pour de nombreuses applications biomédicales, la température ne doit pas dépasser la valeur limite de 313 K (40°C). Le problème pour la température du gaz est alors double:

- Est-ce que les valeurs moyennées par rapport au temps, obtenues pour les systèmes impulsionnels, sont fiables pour que la température reste en-dessous de 40°C et adopter ces sources plasma à la biomédecine?
- Jusqu'à quelle hauteur les valeurs instantanées de la température peuvent augmenter afin d'accepter que le traitement d'organismes vivants puisse être réalisé avec une certaine légitimité?

Ces questions ne sont pas simplement des questions d'exactitude, quoique l'exactitude importe également. Ces questions sont principalement reliées au concept de la « dose » reçue par les micro-organismes et, par conséquent, à la réactivité des ondes d'ionisation.

Ces problèmes seront étudiés ci-après à l'aide de la SEO moyennée par rapport au temps puis résolue temporellement. La température rotationnelle d'espèces moléculaires sondes peut être facilement déterminée par cette technique et permet également d'effectuer une corrélation entre les paramètres du système et les concentrations des espèces actives. Le sujet principal de cette section est donc lié à l'analyse des températures rotationnelles de molécules sondes. Une discussion sera également faite sur la liaison entre les températures rotationnelles instantanées et le comportement moyen du plasma dans le cas de l'hélium. Enfin, les aspects électriques et optiques des ondes d'ionisation seront étudiés en fonction de différents mélanges d'He et d'Ar avec N_2 et O_2 .

3.2.1 Influence des paramètres du système sur les caractéristiques macroscopiques des ondes d'ionisation générées en He pur

Tout d'abord, nous examinons ici l'impact des paramètres du système (Q , V_p , f et r_c) sur les caractéristiques macroscopiques des ondes d'ionisation guidées générées avec le réacteur R1. Une fenêtre de fonctionnement optimale sera ainsi déterminée pour la production d'une plume de plasma suffisamment longue, lumineuse et reproductible pour permettre les analyses.

La **Figure 3.1** présente des photographies haute résolution des ondes d'ionisation produites avec le réacteur R1 pour différentes valeurs des paramètres du système. Une plume de plasma bien développée est obtenue dans la plupart des conditions. Son intensité dépend fortement de la tension et de la fréquence (cf. **Figure 3.1(a)** et **3.1(c)**) tandis que le débit et le rapport cyclique ne jouent qu'un rôle léger (cf. **Figure 3.1(b)** et **3.1(d)**). L'augmentation de la tension implique que l'énergie transférée dans le canal d'ionisation s'élève également conduisant ainsi à des collisions plus énergétiques. Une propagation plus longue est alors possible comme il a été rapporté par Karakas *et al.* [22]. Cependant, notre système n'est pas identique avec celui de la référence [22] et une augmentation plus faible de la longueur est observée (cf. **Figure 3.1(a)**). Concernant l'élévation de la fréquence, elle implique plus de collisions/excitations/émissions dans le canal d'ionisation. Il est à noter que pour la fréquence de 3kHz la plume de plasma présente une forme hélicoïdale suggérant un lien étroit entre la propagation de l'onde d'ionisation et l'écoulement hydrodynamique du gaz. Concernant l'impact du débit du gaz, la longueur augmente rapidement entre 0.2 et 1.1 slm tandis qu'un plateau est enregistré dans la gamme $Q=1.1-2$ slm (cf. **Figure 3.1(b)**). Pour des faibles débits (cf. $Q < 1.1$ slm), cette tendance est similaire avec les résultats présentés par Zhu *et al.* [29] et par Mericam-Bourdet *et al.* [58]. Cependant, pour leurs systèmes (cf. configurations DBD différentes), une augmentation continue de la longueur a été rapportée jusqu'à $Q=7$ slm seulement ceci dépend fortement des caractéristiques géométriques du réacteur [31]. Pour des débits plus élevés, cette longueur diminue progressivement car la plume du plasma devient instable dû à un effet turbulent [58]. Dans notre système, cette turbulence est importante pour des débits plus faibles (cf. $Q \geq 2$ slm) que ce qui a été observé par Li *et al.* [31]. Par ailleurs, avec l'augmentation du rapport cyclique de 0.5% (cf. durée du créneau 0.5 μ s) jusqu'à 5% (cf. durée du créneau 5 μ s), une petite diminution sur la longueur est observée et devient plus prononcée pour des valeurs plus larges (cf. $r_c > 5\%$). Ces résultats sont également observés dans le rapport de Mericam-Bourdet *et al.* [58] ou des durées du créneau plus faibles ont été examinées (cf. 0.2-1 μ s). Malgré cela, la même conclusion peut être faite, à savoir que la longueur de propagation est maximale dans une gamme de rapport cyclique

entre 0.5-2%. Pour des rapports cycliques plus grands, une diminution de la longueur de propagation est observée comme indiqué par les variations de la **Figure 3.1(d)** et la référence [116].

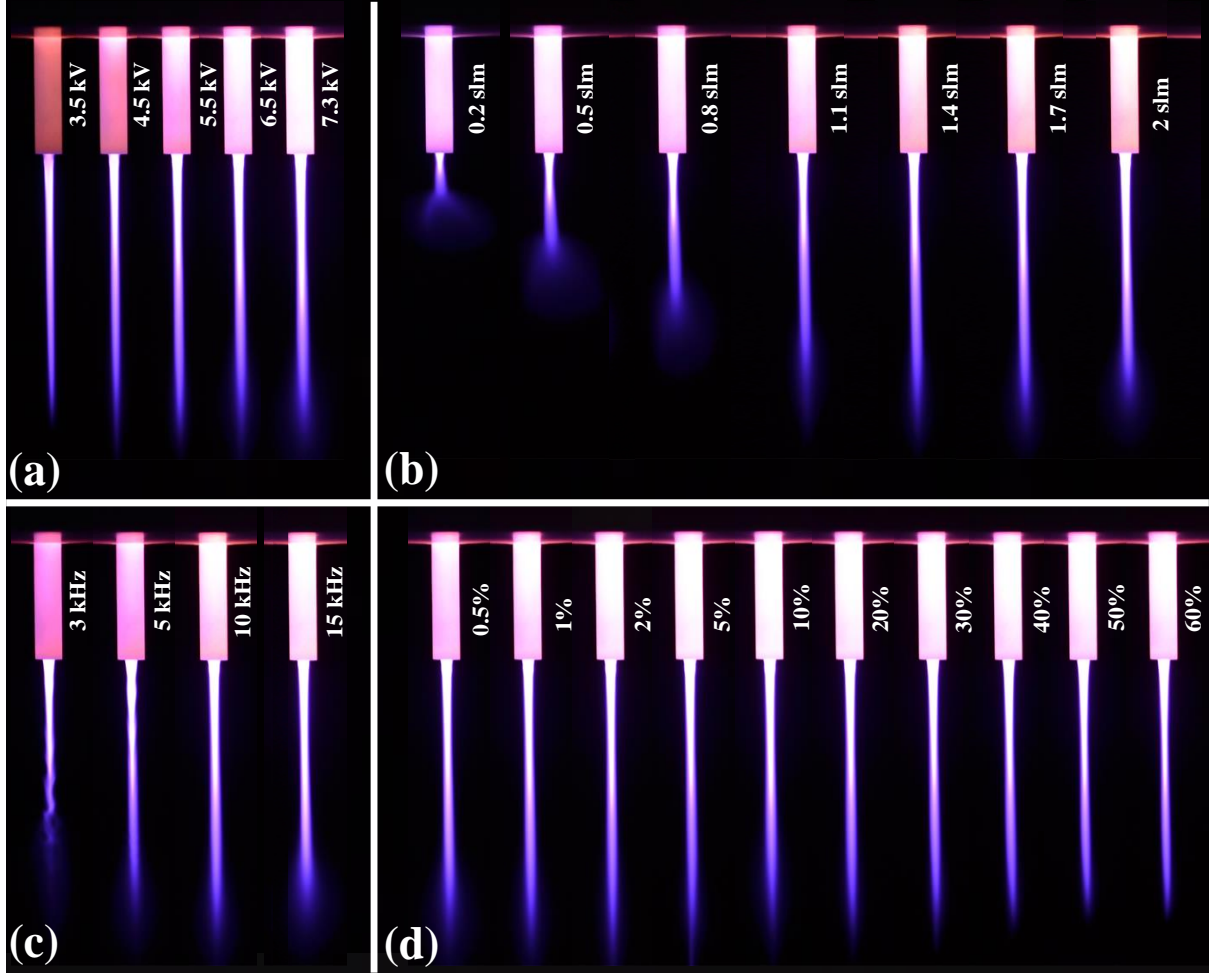


Figure 3.1. *Modification du motif visible des ondes d'ionisation guidées en He pur (ISO:100, $f/5.6$, 10s) en fonction des paramètres du système: a) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) débit du gaz ($V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz).*

Les observations de la **Figure 3.1** sont présentées sur les courbes illustrées sur la **Figure 3.2** où la longueur de propagation L des ondes d'ionisation est mesurée au moyen d'un PMT (cf. **Figure 3.3(b)**, couleur bleu). Il apparaît ainsi qu'une valeur maximale de $L \approx 45$ mm est obtenue pour $Q=1.4-2$ slm, $V_p=6.5-7.3$ kV, $f=5-15$ kHz et $r_c=0.5-2\%$.

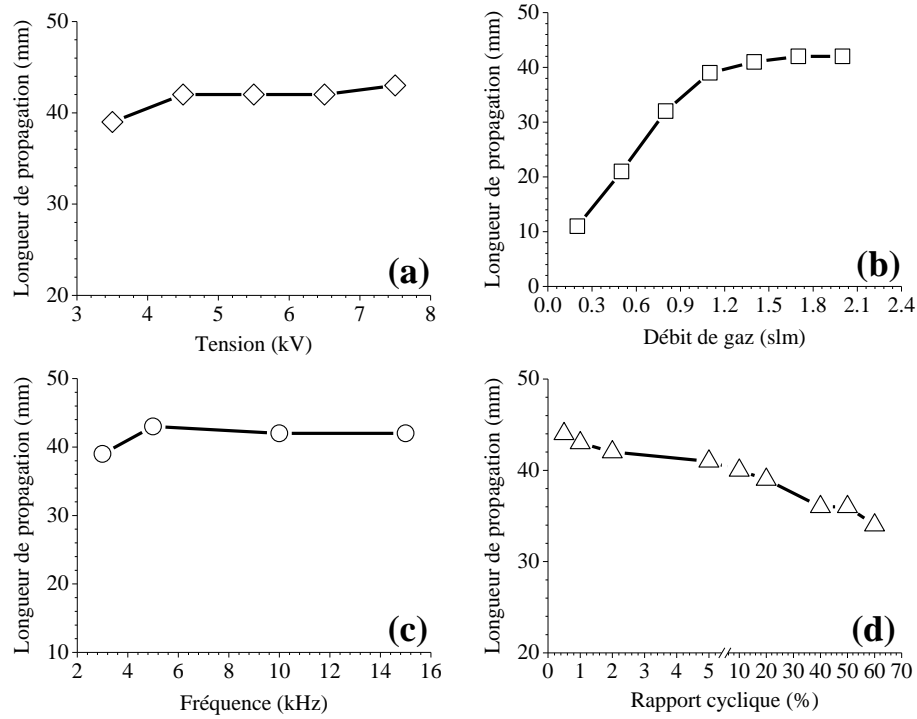


Figure 3.2. Longueur de propagation des ondes d'ionisation guidées en He pur mesurée à l'aide d'un PMT en fonction de paramètres du système: a) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) débit du gaz ($V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz).

Pour quelques conditions, d'autres phénomènes sont clairement observés sur la **Figure 3.1**. Premièrement, pour $Q=0.2-0.8$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=15$ kHz et $r_c=0.5\%$, une diffusion lumineuse est détectée à la fin de la plume du plasma devenant faible pour les valeurs $Q=1.1-2$ slm, $V_p=3.5-6.5$ kV, $f=5-10$ kHz et $r_c=1-60\%$. Cette diffusion a aussi été rapportée dans la référence [208] pour un plasma généré dans He et se propageant dans un environnement d'azote pur. Selon les auteurs, ce phénomène peut être attribué à la faible concentration des espèces de l'He dans la direction radiale par rapport l'axe de propagation. Pendant la propagation des ondes d'ionisation, l'He diffuse dans la direction radiale facilitant ainsi l'ionisation et l'excitation. Dans notre cas, une telle diffusion est observée pour de faibles débits et elle est bien moins importante pour de plus grand débits (cf. **Figure 3.1(b)**). Ce comportement est identique avec celui obtenu dans la référence [208] même si les auteurs forment le plasma dans un environnement d'azote et non d'air atmosphérique. Finalement, soulignons la présence d'un effet turbulent pour la fréquence $f=3$ kHz impliquant que les faibles fréquences peuvent également modifier le processus de propagation des ondes d'ionisation. Pour comprendre ces phénomènes, des études supplémentaires (expérimentales et

numériques) sont nécessaires et ne seront pas traitées dans ce travail. Cela constitue le sujet d'une future étude portant sur le couplage électro-hydrodynamique de ces ondes d'ionisation.

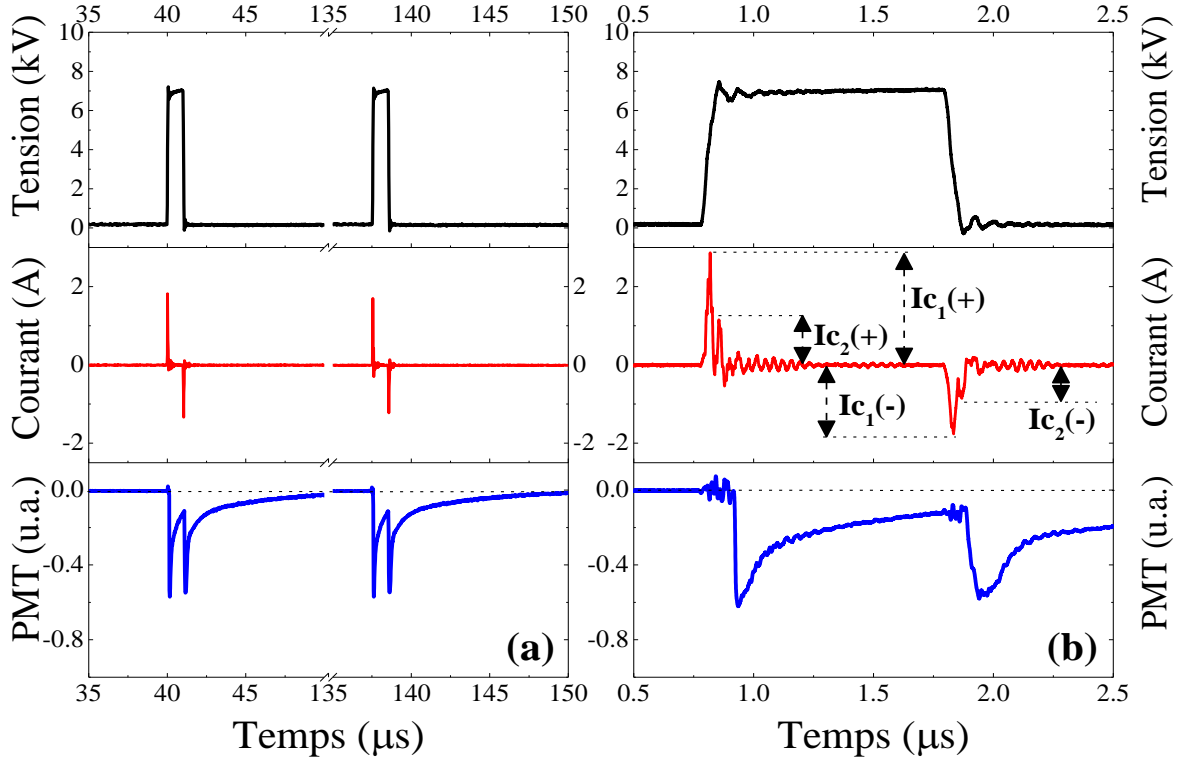


Figure 3.3. Tension, courant et signal du PMT (émission totale des ondes d'ionisation résolue en temps) sur a) une période et b) une impulsion de tension ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$). $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ et $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$ représentent des valeurs maximales du courant de la DBD. $I_p(+)$ et $I_p(-)$ représentent de valeurs maximales reliés avec les signaux du PMT.

D'un point de vue électrique et optique des signaux typiques de la tension, du courant total du circuit (relatif à la décharge DBD et aux ondes d'ionisation guidées) et de la lumière totale des ondes d'ionisation (mesurée à l'aide du PMT), sont illustrés sur la **Figure 3.3** (cf. (a) pendant une période et (b) pendant un créneau de la tension). L'observation d'un créneau de tension fait apparaître deux impulsions caractéristiques au niveau du courant mais aussi sur le signal lumineux du PMT. Ce résultat est en accord avec de nombreux systèmes impulsionnels similaires rapportés dans la littérature [7,9,30,48,49,55,56,59,69]. Phénoménologiquement, ces impulsions sont représentatives de la formation de deux décharges différentes, l'une pendant le front montant (courant positif) et l'autre pendant le front descendant de la tension (courant négatif). Afin de réaliser des études sur le courant, considérons les deux premières impulsions générées pendant le

front montant et les deux autres générées pendant le front descendant de la tension (cf. **Figure 3.3(b)**). L'évolution de l'amplitude de ces pics de courant (cf. $I_{c1(+)}-I_{c2(+)}$ et $I_{c1(-)}-I_{c2(-)}$ respectivement) est représentée sur la **Figure 3.4** en fonction des paramètres physiques. Bien que d'autres impulsions plus petites soient présentes sur la forme du courant, nous les négligerons car ces dernières sont comparables avec des oscillations parasites induites par le câblage du circuit.

La variation des quantités de courant de la **Figure 3.3** en fonction de paramètres du système, est illustrée dans la **Figure 3.4**. Il apparaît clairement que les valeurs $I_{c1(+)}/I_{c2(+)}$ et $I_{c1(-)}/I_{c2(-)}$ évoluent très peu avec le débit, la fréquence et le rapport cyclique. Par contre, elles augmentent nettement en fonction de la tension ce qui implique une réactivité chimique plus élevée aux plus fortes amplitudes. Cette hypothèse sera justifiée plus bas avec les mesures optiques. Dans le même temps, les valeurs $I_{c1(+)}/I_{c2(+)}$ sont plus élevées que les valeurs $I_{c1(-)}/I_{c2(-)}$. Ceci est probablement dû à la dissymétrie géométrique des électrodes mais aussi aux différentes pentes de la tension sur le front montant et descendant respectivement. En fait, le signal de la tension généré par l'alimentation impulsionnelle n'est pas idéal; par exemple, pour le signal de la **Figure 3.3(b)**, la pente pendant le front montant est ~ 115 V/ns tandis que pendant la chute de la tension elle est ~ 90 V/ns.

Il est à noter ici que les valeurs mesurées du courant correspondent au courant total du circuit, c'est-à-dire, à la somme du courant de déplacement (décharge DBD sans la présence des ondes d'ionisation guidées) avec [49,56,75,203] le courant de conduction beaucoup plus faible (attribué aux ondes d'ionisation guidées) superposé sur le premier. Aussi, évaluer le courant des ondes d'ionisation à partir de ces mesures n'est pas facile. Pour y arriver, d'autres méthodes doivent être appliquées [26,53,55,56,94,179]. Toutefois, les variations observées sur les valeurs de courant total peuvent être reliées avec les modifications induites sur le courant des ondes d'ionisation.

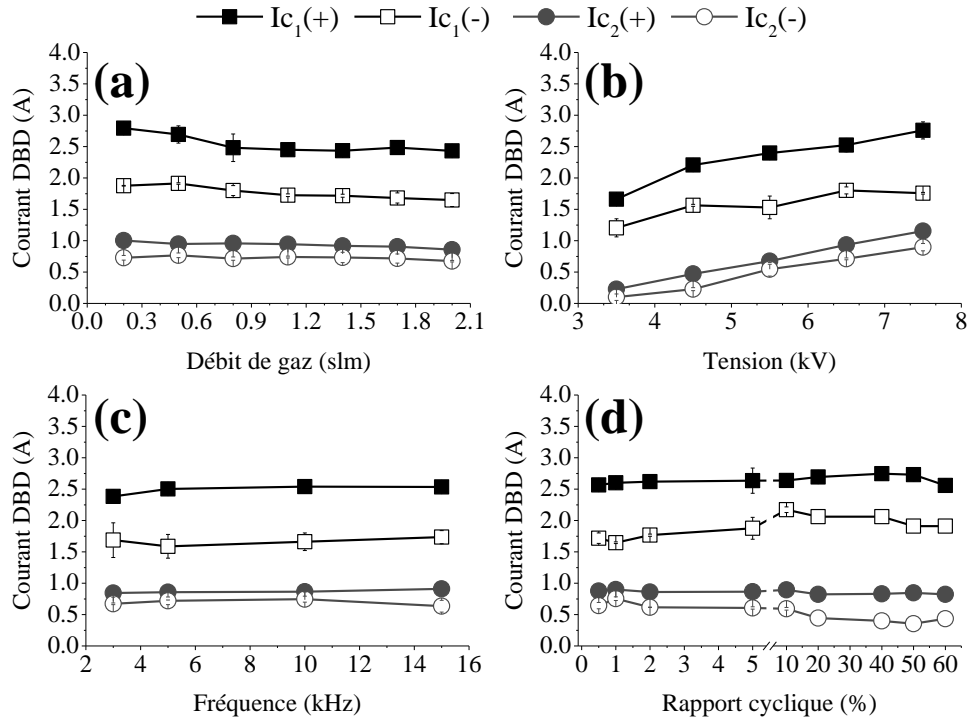


Figure 3.4. Variation de courant total (DBD et ondes d'ionisation guidées) en fonction de paramètres du système: a) débit ($V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz). $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ et $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$ correspondent aux deux premiers pics de courant sur le front de montée et de descente de la tension respectivement. Les points expérimentaux correspondent à trois séries de manipulations.

Concernant l'évolution temporelle de la lumière totale des ondes d'ionisation, celle-ci est analysée à partir de la première impulsion du PMT (cf. **Figure 3.5**). La variation de la deuxième impulsion n'est pas ici représentée car elle présente un comportement identique. Les signaux du PMT sont donc enregistrés pendant la montée de la tension. Il n'est pas surprenant d'observer que l'évolution temporelle de l'émission totale des ondes d'ionisation est principalement affectée par l'amplitude de la tension appliquée au réacteur (cf. **Figure 3.5(a)**). Pour les amplitudes plus élevées, la première impulsion PMT démarre plus rapidement (une différence de ~ 250 ns est mesurée entre 7.3 kV et 3.5 kV). Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Xiong *et al.* [82] ou les émissions de différentes espèces générées dans le plasma, ont été résolues temporellement. Les auteurs ont observé que, aux amplitudes élevées de la tension, toutes les émissions apparaissent plus tôt par rapport au démarrage de la tension. Bien que les pics des impulsions du PMT correspondant à 7.3 kV soient plus petits par rapport à 3.5 kV, en calculant la

zone couverte par ces signaux et les largeurs à mi-hauteur (quantités représentatives de la lumière totale des ondes d'ionisation pas montrés ici), elles augmentent en fonction de la tension. Ceci implique que les processus mis en jeu au sein du plasma (multiplication des électrons, excitations, ionisations, etc.) sont beaucoup plus efficaces confirmant la déclaration précédemment faite sur le courant total. En outre, l'effet du rapport cyclique et de la fréquence sur l'évolution temporelle des ondes d'ionisation a été également étudié par Xiong et al. [82]. Le retard des émissions des espèces par rapport au démarrage de la tension diminue aux faibles rapports cycliques et aux larges fréquences (jusqu'à 10 kHz). Pour notre système, des tendances similaires sont observées en fonction de ces paramètres (cf. **Figures 3.5(b)** et **3.5(d)**). Toutefois, leur influence est beaucoup plus faible par rapport à celle de la tension. En revanche, le débit influe légèrement l'activité lumineuse temporelle des ondes d'ionisation. Parmi toutes les conditions examinées, les valeurs $V_p=7.3$ kV, $Q=2$ slm, $f=10$ kHz et $r_c=0.5$ -2% apparaissent idéales pour le renforcement des processus chimiques produits au sein des ondes d'ionisation. Nous les fixerons par la suite.

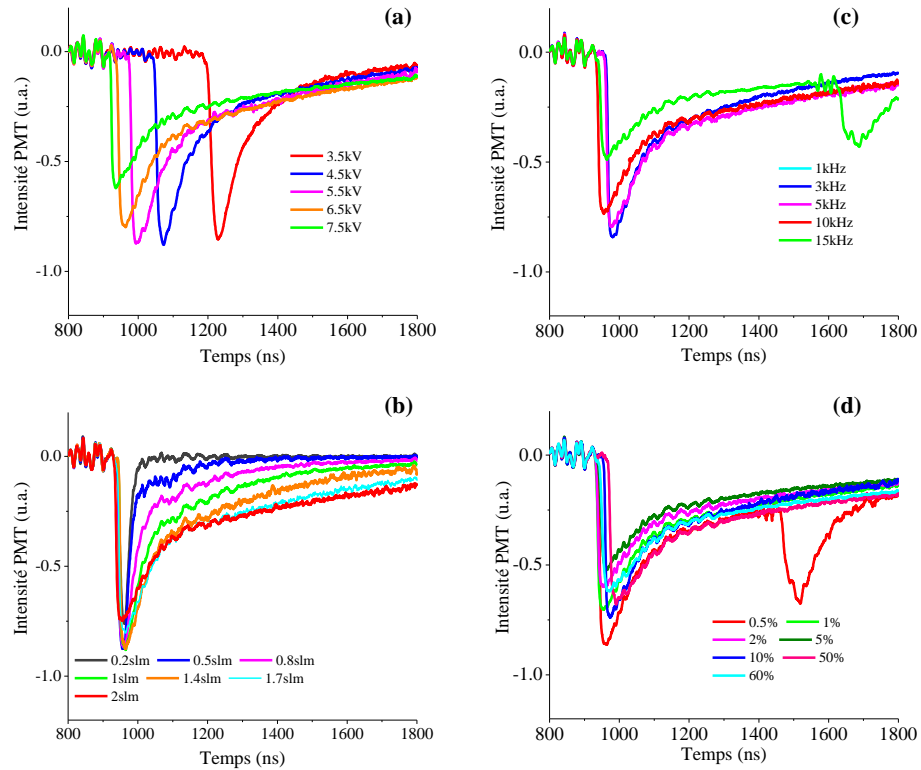


Figure 3.5. *Lumière totale des ondes d'ionisation guidées, mesurée à l'aide du PMT pendant le front montant de la tension, en fonction de a) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$) b) débit du gaz ($V=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$) c) fréquence ($Q=2$ slm, $V=7.3$ kV, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V=7.3$ kV, $f=10$ kHz). Une zone de 5 mm est scannée par la fibre à partir de l'orifice du tube.*

3.2.2 Étude des caractéristiques optiques spatio-temporelles des ondes d'ionisation générées dans He et ces mélanges avec O₂

Le dispositif expérimental du réacteur R1 a été décrit au **Chapitre 2 (Section 2.2.1)**. Pour réaliser des mesures de SEO spatialement et temporellement résolues, puis réaliser ensuite des mélanges gazeux, les paramètres du système sont fixés dans cette section à partir des essais paramétriques présentés précédemment. Ainsi, les valeurs suivantes ont été sélectionnées : $Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz et $r_c=2\%$.

Tout d'abord, une identification des espèces émissives générées dans le plasma doit être effectuée. Puisque l'hélium est injecté dans l'air environnant, une riche émission est obtenue consistant en plusieurs bandes moléculaires caractéristiques de la présence de N₂, d'O₂ et d'eau (H₂O). Le spectre global des ondes d'ionisation est illustré sur la **Figure 3.6**. Ce spectre est enregistré à l'aide d'un filtre passe bande bloquant toutes les émissions avant 450 nm. De cette façon les deuxièmes ordres de l'émission sont retirés de la région spectrale d'intérêt. À l'exception de raies atomiques de l'He (gaz plasmagène) émettant entre 500 et 750 nm, les espèces suivantes sont identifiées: le monoxyde d'azote (NO_γ, 200-300 nm), OH(A-X) (~309 nm), diverses bandes vibrationnelles du deuxième système positif (SPS) de l'azote (300-450 nm), du premier système négatif (FNS) de N₂⁺ (350-450 nm) et du premier système positif (FPS) de l'azote (500-900 nm), certaines raies atomiques de l'oxygène (O) (600-900 nm), la raie atomique H_α et la raie H_β plus faible et caractéristique de séries balmer de l'hydrogène (656.3 et 482.13 nm respectivement), et finalement une faible émission de NO_β (450-500 nm). L'étude du comportement temporel de ces ondes d'ionisation sera réalisée à partir des transitions les plus intenses, c'est-à-dire OH à 309 nm, N₂(SPS) à 337.13 nm, N₂⁺(FNS) à 391.4 nm, He (3³S-2³P) à 706.5 nm et O (5P-5S) à 777.53 nm. Notons que d'autres transitions de ces espèces ont été observées (cf. **Tableau III** de l'**Annexe 1**) et donnent le même comportement en termes d'intensité.

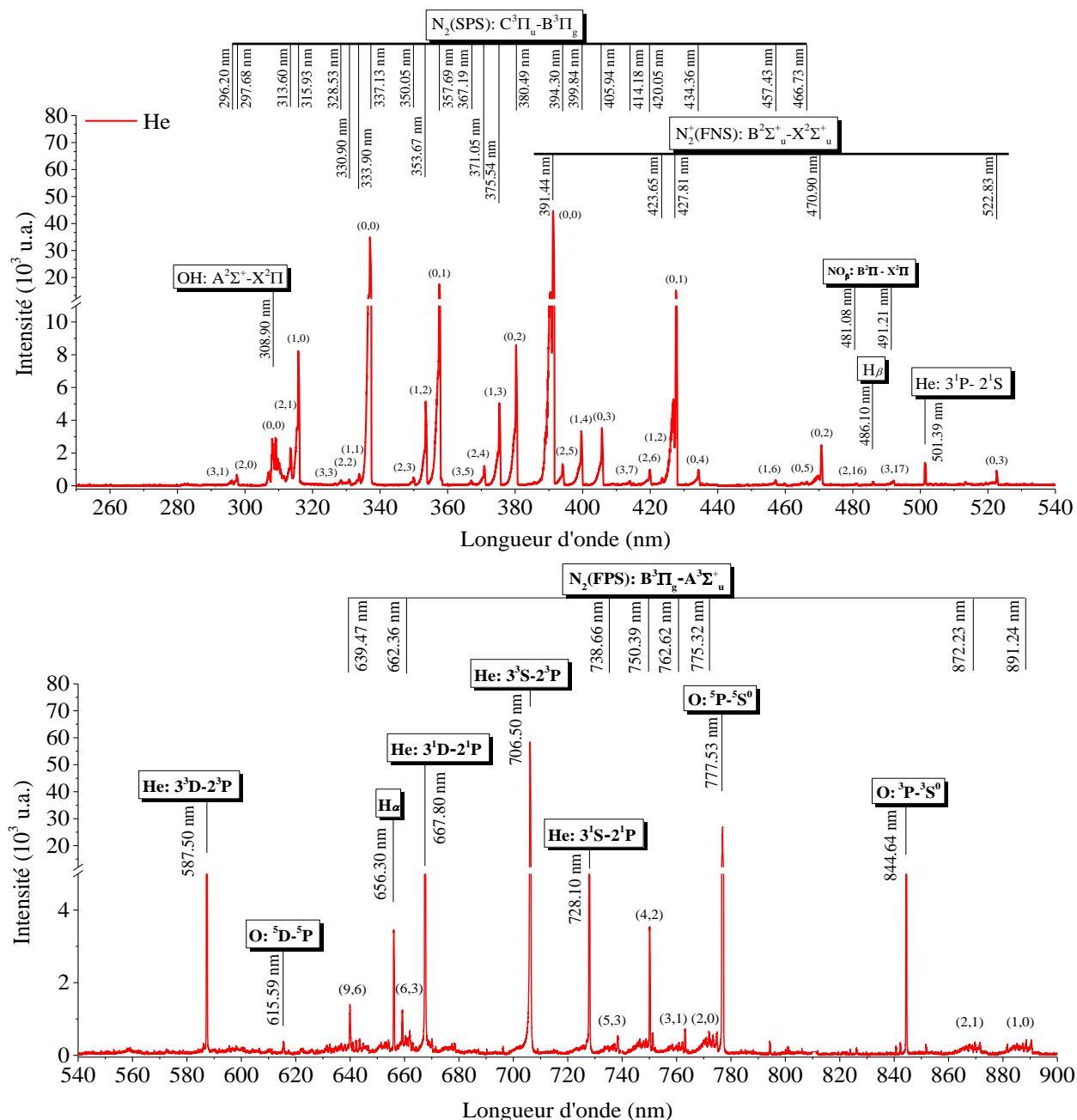


Figure 3.6. Spectre global analytique montrant tous les émissions des espèces identifiées dans la région spectrale 250-900 nm en He pur. La zone scannée par la fibre correspond à toute la longueur de propagation des ondes d'ionisation. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{\text{totale}}=2$ slm.

Avant toute exploitation des mesures préliminaires sont ensuite réalisées afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre du réacteur. Cet état correspond au temps nécessaire pour que les composants mécaniques se thermalisent en régime permanent. Ce temps est généralement négligé dans la plupart des travaux de la bibliographie. Sur la **Figure 3.7(b)**, les

intensités des émissions de OH et de $N_2(SPS)$ apparaissent trois et cinq fois plus élevées, respectivement après 15-20 min à partir de l'allumage du réacteur. L'étude du plasma sera donc réalisée après cette phase transitoire afin d'analyser l'état stable du plasma. Le réacteur est donc maintenu allumé pendant 30 minutes avant de réaliser les différentes expériences.

En régime permanent, deux échelles de temps différentes seront considérées relatives à l'évolution de la tension: (i) le temps au-delà duquel les valeurs moyennées par rapport au temps auront pour tendance d'être constantes ($>100 \mu s$) et (ii) une échelle de temps inférieure, où les intensités des raies et des bandes varieront au cours de l'impulsion de la tension ($>20 ns$).

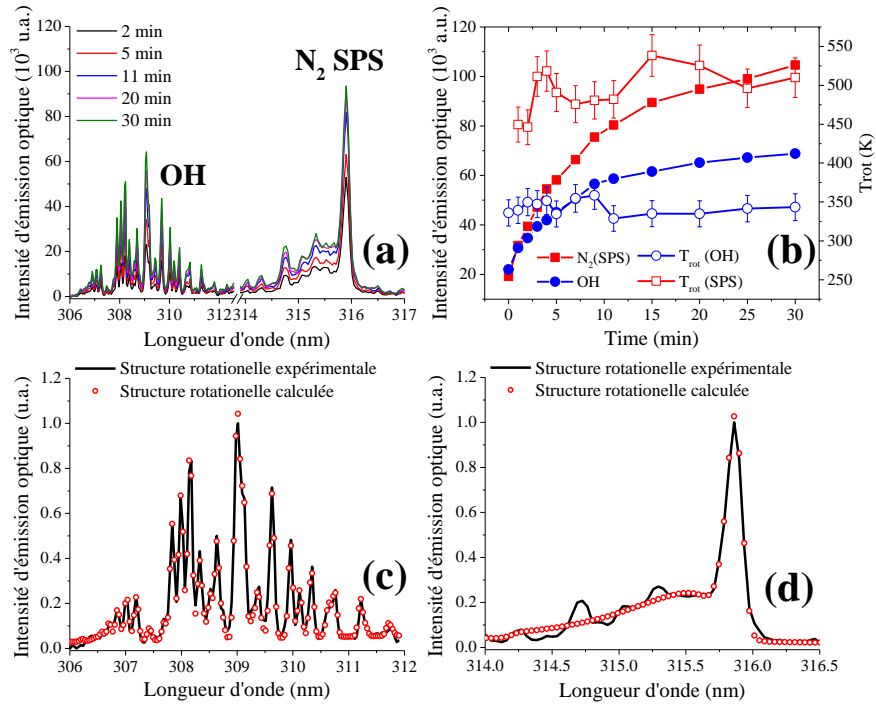


Figure 3.7. a) Structures rotationnelles voisines de l'OH à 309 nm et de $N_2(SPS)$ à 315.9 nm obtenues avec une camera ICCD (résolution 0.04 nm). b) Evolution de leurs intensités et des températures rotationnelles en fonction du temps après l'allumage du réacteur. Un état d'équilibre est atteint après environ 15 à 20 min. Les parties c) et d) représentent des exemples caractéristiques montrant la méthode de calcul de la température. Les points expérimentaux correspondent aux deux séries de manip. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Sur la **Figure 3.7**, il est remarquable que les températures rotationnelles de $N_2(C)$ et de l'OH(A), moyennées sur une durée de 100 ms (c'est-à-dire le temps d'acquisition couramment adoptée pour la SEO) sont très différents. Nous verrons ci-dessous que ce résultat n'est pas

contradictoire avec l'hypothèse que la température rotationnelle à la pression atmosphérique serait un indicateur valable pour représenter la température du gaz. Notons que pour estimer la température rotationnelle de OH, nous avons choisi ici la bande émissive à 309 nm. Pour le cas de N₂(SPS), la bande à 315.9 nm est employée représentant la seule transition du SPS dans une courte région spectrale contenant les deux espèces (OH et N₂). Néanmoins, des valeurs identiques ont été calculées à partir d'autres transitions du N₂(SPS) comme par exemple celle émettant à 337.1 nm. Pendant cette étude, l'auto-absorption de OH n'a jamais été observé. Pour observer l'auto-absorption dans un jet de plasma, le chemin optique de l'émission de OH doit être assez long (typiquement quelques centimètres). Bien que parfois, la distribution rotationnelle des molécules ne suive pas la loi de Boltzmann [209], nous n'avons noté aucun comportement de ce type dans les manipulations actuelles. D'autre part, d'après Sarani *et al.* [209], une explication possible pouvant justifier pourquoi la population rotationnelle-vibrationnelle des radicaux de OH ne suit pas la loi de Boltzmann, serait que peut-être les mécanismes de génération des espèces excitées sont différents avec des nombres quantiques rotationnels divergents. L'excitation de OH aux faibles nombres quantiques J peut être dû à l'excitation directe par impact électronique tandis que pour les J élevés, il serait dû à la dissociation directe de l'eau. Les mécanismes de désactivation de molécules excitées de OH, rendant une thermalisation de la distribution possible, doivent également être considérés. Dans l'air atmosphérique, ceci serait possible en raison des collisions avec N₂ et O₂ comme il sera discuté plus tard.

Il convient de noter ici que l'erreur sur la température rotationnelle en raison de la procédure d'ajustement est assez faible. Elle est estimée à ± 16 K pour OH et à ± 23 K pour N₂(SPS) dans l'exemple actuel. L'erreur sur le calcul de la température a également d'autres sources, telles que l'incertitude d'ajustement entre les spectres calculés et mesurés causée par la résolution finie du spectromètre (ce qui peut être le cas pour le N₂(SPS)). En bref, nous remarquons ici que, dans le cas du N₂(SPS), la résolution du spectromètre utilisé pour étudier l'émission temporelle des ondes d'ionisation (cf. spectromètre 2 sur la **Figure 2.4**), n'est pas assez satisfaisante pour assurer qu'une structure rotationnelle propre de N₂(SPS) soit enregistrée. Ceci peut être vérifié en enregistrant la structure rotationnelle de N₂(SPS) à 337.13 nm avec une meilleure résolution à l'aide du spectromètre 1 (cf. **Chapitre 2, Figure 2.4**). Le réseau de ce spectromètre est blazé à 500 nm, c'est-à-dire que le deuxième ordre de N₂(SPS) à 674.26 nm présente une meilleure résolution par rapport au premier ordre à 337.13 nm. Ainsi, l'émission du second ordre sera préférée pour obtenir la structure rotationnelle. Ceci est illustré sur la **Figure 3.8** représentant l'évolution de la température rotationnelle du N₂(SPS) en fonction de la longueur de propagation des ondes d'ionisation. Il

apparaît sur cette figure qu'une meilleure résolution du spectre (cf. **Figure 3.8(b)**) permet d'estimer la température avec bien plus de précisions par rapport à celle estimée précédemment (cf. **Figure 3.7(b)**). L'erreur dépend par ailleurs d'autres facteurs plus difficiles à évaluer, comme les variations de l'hygrométrie de l'air ou la reproductibilité sur la façon que N_2 et O_2 soient entraînés par les ondes d'ionisation guidées.

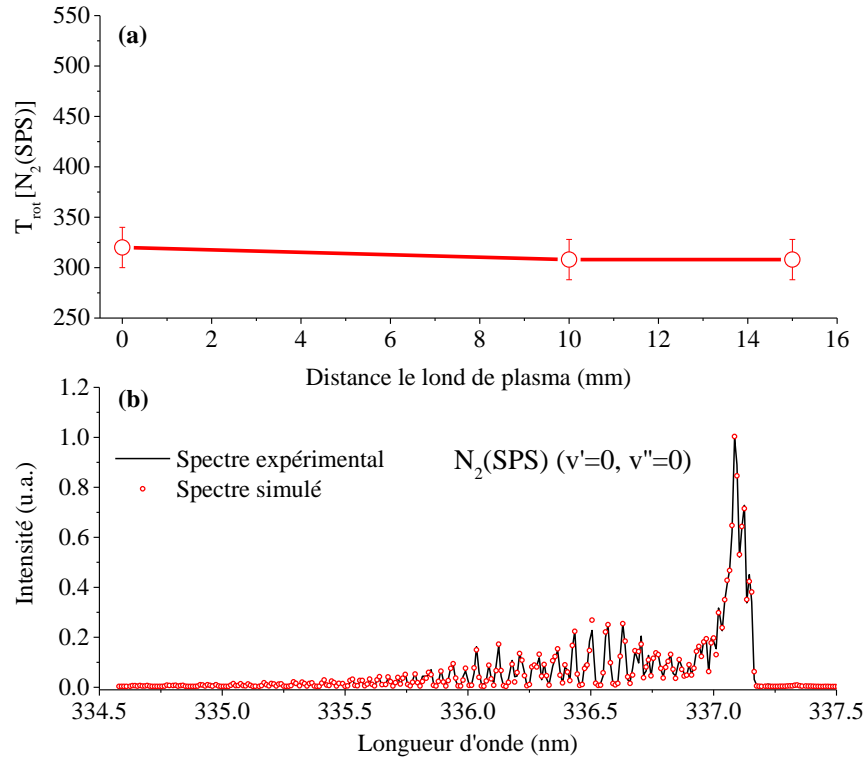


Figure 3.8. (a) Evolution de la température rotationnelle de $N_2(SPS)$ (337.1 nm) en fonction de la distance le long de propagation des ondes d'ionisation en He pur. (b) exemple caractéristique montrant la méthode de calcul de la température (position de la fibre: 6 mm par rapport à la sortie du tube). Les points expérimentaux (résolution 0.01 nm, enregistrés avec le spectromètre 1) correspondent en deux séries de manip. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

D'autre part, les températures rotationnelles d'OH (A) et de $N_2^+(B)$, moyennées par rapport au temps, ont été étudiées en fonction de la distance à partir de la sortie du tube diélectrique (**Figure 3.9(a)**). Un accord acceptable est noté entre les deux valeurs le long de la propagation des ondes d'ionisation. À la fin de la plume du plasma, la température de rotation de $N_2^+(B)$ n'est plus significative en raison de la faible intensité du spectre donnant des valeurs aberrantes. Comme il est indiqué sur les **Figures 3.9(b)-3.9(c)**, les structures rotationnelles peuvent être enregistrées à

l'aide du spectromètre 2 avec une résolution acceptable. Ainsi, les valeurs calculées sont plus proches de leurs correspondantes estimées pour le cas de $N_2(PS)$ à l'aide du spectromètre 1 (meilleure résolution).

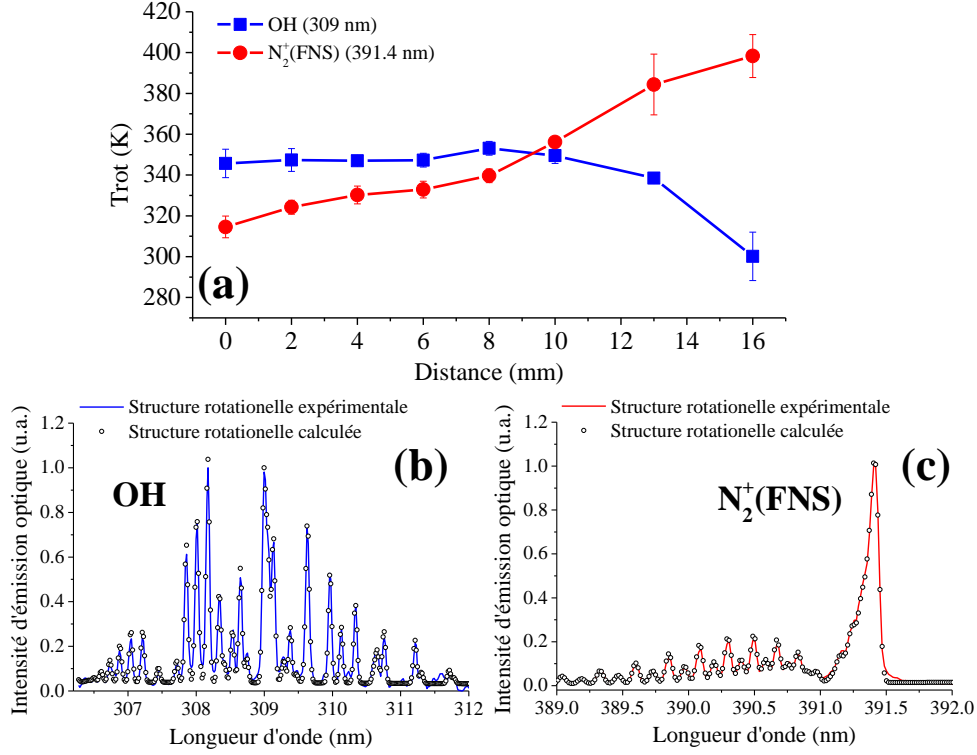


Figure 3.9. a) Evolution de températures rotationnelles de l'OH (309 nm) et de $N_2^+(FNS)$ (391.4 nm) en fonction de la distance le long de propagation des ondes d'ionisation en He pur. Les parties b) et c) représentent des exemples caractéristiques montrant la méthode de calcul de la température (position de la fibre: 6 mm par rapport à la sortie du tube). Les points expérimentaux (résolution 0.04 nm, enregistrés avec le spectromètre 2) correspondent en deux séries des manips. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Après ces premières analyses des températures rotationnelles mises en jeu dans le dispositif, des mesures spectroscopiques résolues temporellement ont alors été réalisées afin d'observer l'évolution des espèces émissives principales. Bien que la fréquence soit égale à 10 kHz, la durée du créneau de la tension est gardée suffisamment courte (cf. 2% rapport cyclique) pour éviter des effets mémoires, comme par exemple la présence de suffisamment grandes concentrations d'états métastables qui pourraient affecter la tension de claquage d'une période à l'autre de la tension. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **Figure 3.10** et sont très semblables avec les données présentées par Xiong *et al.* [9]. En cohérence avec leurs mesures, le $N_2^+(FNS)$ à 391.44 nm et la

raie de O à 777.53 nm diminuent plus lentement que le N₂(SPS) à 337.13 nm. De plus, la raie de He à 706.5 nm décroît significativement plus vite que le courant de la décharge tandis que le N₂(SPS) présente un comportement similaire au courant. La référence [9] peut être consultée pour une analyse approfondie du comportement temporelle des transitions suivies.

A partir de l'étude de ces variations, les mécanismes suivants sont proposés pour la production et la perte des espèces identifiées:

- La production des états He(3³S), N₂⁺(B²Σ_u⁺, v'=0), O(⁵P) et N₂(C³Π_u, v'=0) est associée avec l'élévation rapide de la haute tension créant des électrons suffisamment rapides pour exciter ces espèces.
- Le mécanisme de perte de l'He (3³S) et des états métastables (He^m), est principalement l'effet Penning avec l'air conduisant à leur désactivation rapide.
- Le mécanisme de production de N₂⁺(B²Σ_u⁺, v'=0) pendant la chute rapide de la tension est principalement attribuée à l'ionisation Penning de N₂(X) avec les He^m (cf. He^m + N₂(X) → N₂⁺(B) + He [99]) au lieu du transfert de charge par des ions He₂⁺ (cf. He₂⁺ + N₂ → 2He + N₂⁺(B) [210]) dont la densité est faible [210]. Ce mécanisme a également été mis en avant par Chan *et al.* [211] avec une température rotationnelle de ~550 K dans la post-décharge d'un plasma de basse température. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle évaluée dans ce travail. La présence des He^m est justifiée par leur longue durée de vie pendant le temps suivant la montée de la tension.
- Le mécanisme de perte des états de l'O(⁵P) est attribué à la production de l'ozone, un processus relativement long (le taux de production de l'ozone par une réaction à trois corps augmente lorsque le troisième corps est l'eau [212]: O + O₂ + H₂O → O₃ + H₂O). En effet, lorsque le plasma est allumé pour quelques minutes, la présence de l'ozone devient perceptible en raison de l'odeur intense.

D'autres processus peuvent être aussi importants comme le Pooling des métastables N₂(A) (cf. N₂(A) + N₂(A) → N₂(C) + N₂(X) [99]) contribuant à la génération des N₂(C³Π_u, v'=0). Les N₂(A) pourraient participer également à la production et la perte d'autres espèces comme le NO(A) (cf. **Annexe 3**). La possibilité de générer des états N₂(A) avec le réacteur R1, est étudiée dans la **Section 3.2.3**.

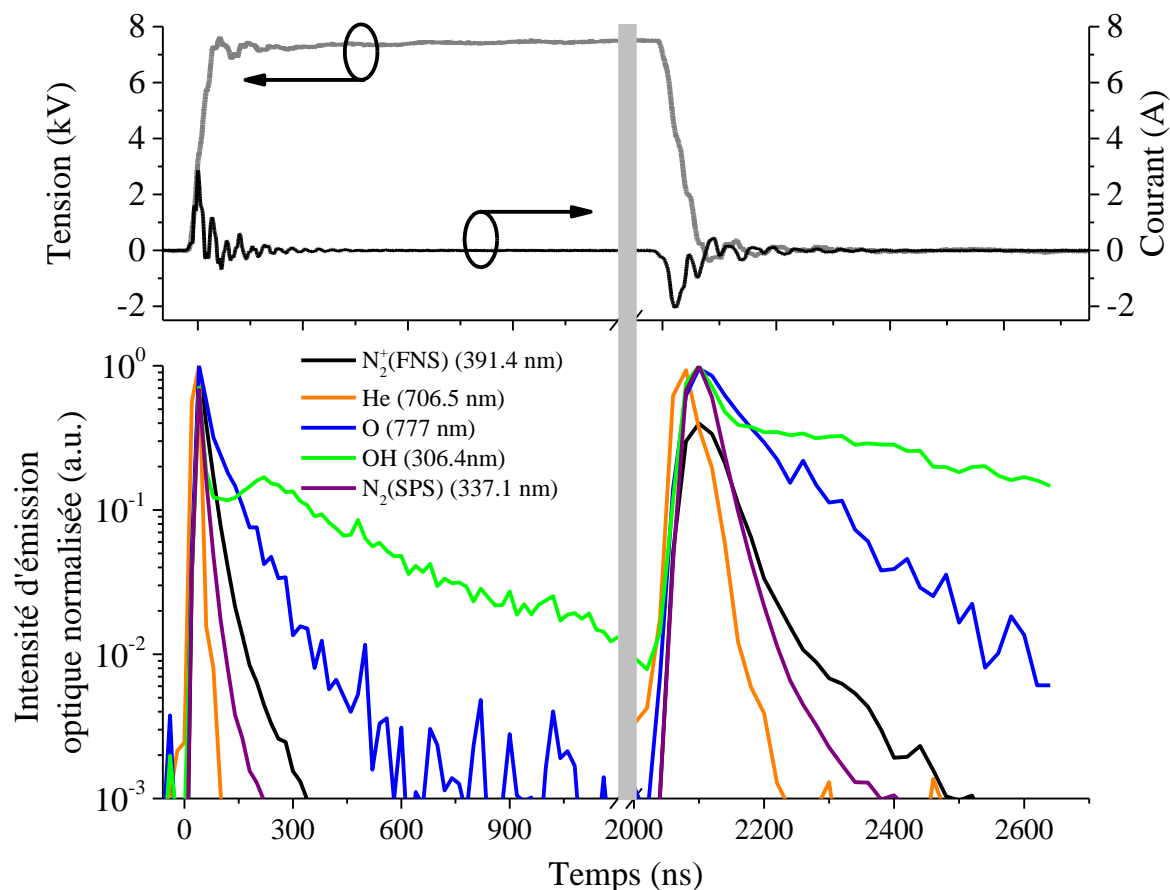


Figure 3.10. Evolution des intensités normalisées de différentes espèces en fonction du temps pour une échelle du temps courte pendant la montée et la chute de la tension. La tension appliquée et le courant de la DBD sont également présentés. La zone scannée par la fibre correspond à toute la longueur de propagation des ondes d'ionisation. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}= 2$ slm.

Les résultats illustrés sur la **Figure 3.10** comprennent également l'évolution dans le temps de la bande émissive de OH pour lequel, un second mécanisme de production est clairement observé après ~ 200 ns à partir du démarrage de la tension. Cette échelle de temps est extrêmement courte et l'origine de ce comportement est discuté ci-dessous.

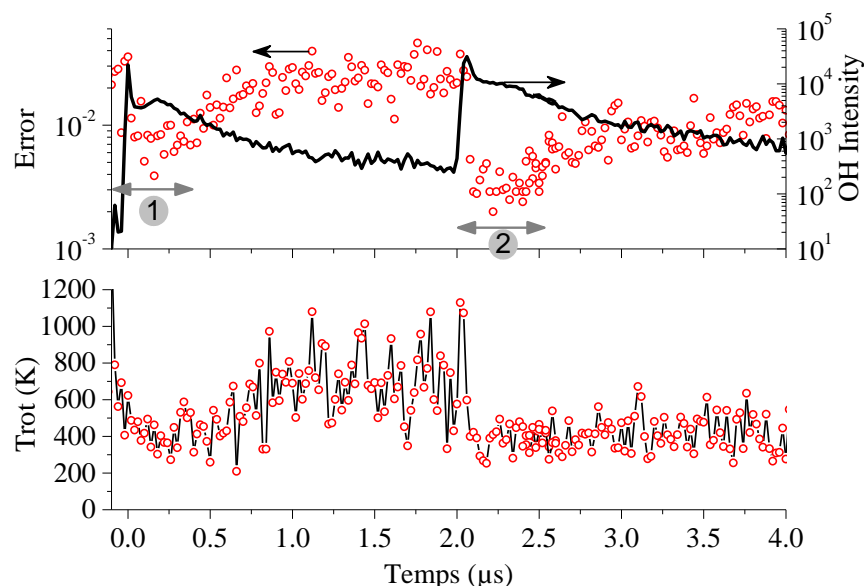


Figure 3.11. Evolution de l'intensité et de la température rotationnelle d'OH (309 nm) en fonction du temps pendant une impulsion de la tension. L'erreur d'ajustement défini à partir de la méthode de moindres carrés est également tracée. Seulement les données présentées dans les zones 1 et 2 sont exploitées.

En enregistrant les variations temporelles d'OH, de N_2 (SPS) et de N_2^+ (FNS), l'évolution de la température rotationnelle de ces molécules sondes peut être déterminée. Dans le cas d'OH, l'évolution temporelle de l'intensité et de la température est illustrée sur la **Figure 3.11**. Son intensité est déterminée en intégrant toutes les raies dans une fenêtre de 6 nm. Une fois que son intensité est suffisamment élevée, des valeurs fiables de la température peuvent être mesurées. En revanche, lorsque l'intensité décroît, l'ajustement de son spectre rotationnel donne des températures évidemment aberrantes (ce qui a été montré précédemment pour le cas du SPS). Ces mesures et estimations doivent donc être négligées. Sur la **Figure 3.11**, par exemple, une augmentation de la température entre 0.5 et 2 μs est obtenue, mais une telle augmentation de la température n'existe pas en réalité. Puis, lorsque la tension chute (front descendant environ à 2 μs), l'intensité d'OH augmente de nouveau et suffisamment pour obtenir des valeurs acceptables de la température. Les valeurs des températures obtenues sont beaucoup plus faibles que celles obtenues juste avant la chute de la tension. Par conséquent, les résultats présentés sont ceux pour lesquels la procédure d'ajustement du spectre rotationnel donne l'erreur standard la plus basse possible (défini à partir de la méthode des moindres carrés).

La **Figure 3.12** présente alors l'évolution temporelle des températures rotationnelles d'OH et de N_2^+ (FNS) en fonction du temps pour des intervalles où les intensités de transitions sont

suffisamment fortes (cf. **Figure 3.11**). La **Figure 3.12(a)** montre les premiers 300 ns après l'élévation de la tension tandis que la **Figure 3.12(b)** montre les premiers 400 ns après la chute de la tension. On peut constater que la température rotationnelle de $N_2^+(B)$ n'évolue pas de manière significative et peut être considéré aussi constante (~ 324 K). La température rotationnelle d'OH(A) semble diminuer légèrement pour atteindre finalement une valeur de ~ 368 K.

Lorsque les mesures d'une température rotationnelle sont moyennées pendant plusieurs impulsions, la valeur moyennée résultante intègre l'information donnée au cours des intervalles temporels où l'intensité est la plus forte. C'est exactement ce qui est montré sur la **Figure 3.12**. La température pour laquelle l'intensité d'OH est la plus forte, est mesurée au début de la chute de la tension (cf. après 2 μ s par rapport à la montée de l'impulsion). Elle est ~ 368 K et elle peut être comparée avec les températures de OH présentées dans la **Figure 3.7(b)** (~ 348 K). En raison des incertitudes sur les données fournies **Figure 3.10**, on peut affirmer que ces valeurs sont les mêmes. La même justification peut être appliquée aux données de la **Figure 3.9**.

Comme il est illustré sur la **Figure 3.13**, l'intensité des différentes émissions est une fonction de la longueur de propagation de l'onde d'ionisation. On peut supposer que les valeurs obtenues sans collimation intègrent principalement la partie la plus brillante de ces émissions, c'est-à-dire, la partie la plus proche de l'orifice du tube. La température rotationnelle de OH(A) est ~ 350 K entre 0 et 6 mm alors que celle de $N_2^+(B)$ est ~ 330 K entre 2 et 8 mm (cf. **Figure 3.9(a)**). Tenant compte du fait que la température du gaz est proche de la température ambiante au cours de la majeure partie de la période de la tension (ici pour 98% de la période) (cf. **Figures 3.10** et **3.12**), il est normal de considérer que la température moyenne du gaz soit proche de la température ambiante. Comme proposé par Lu *et al.* [203], ceci peut être facilement vérifié en touchant la plume du plasma avec le doigt.

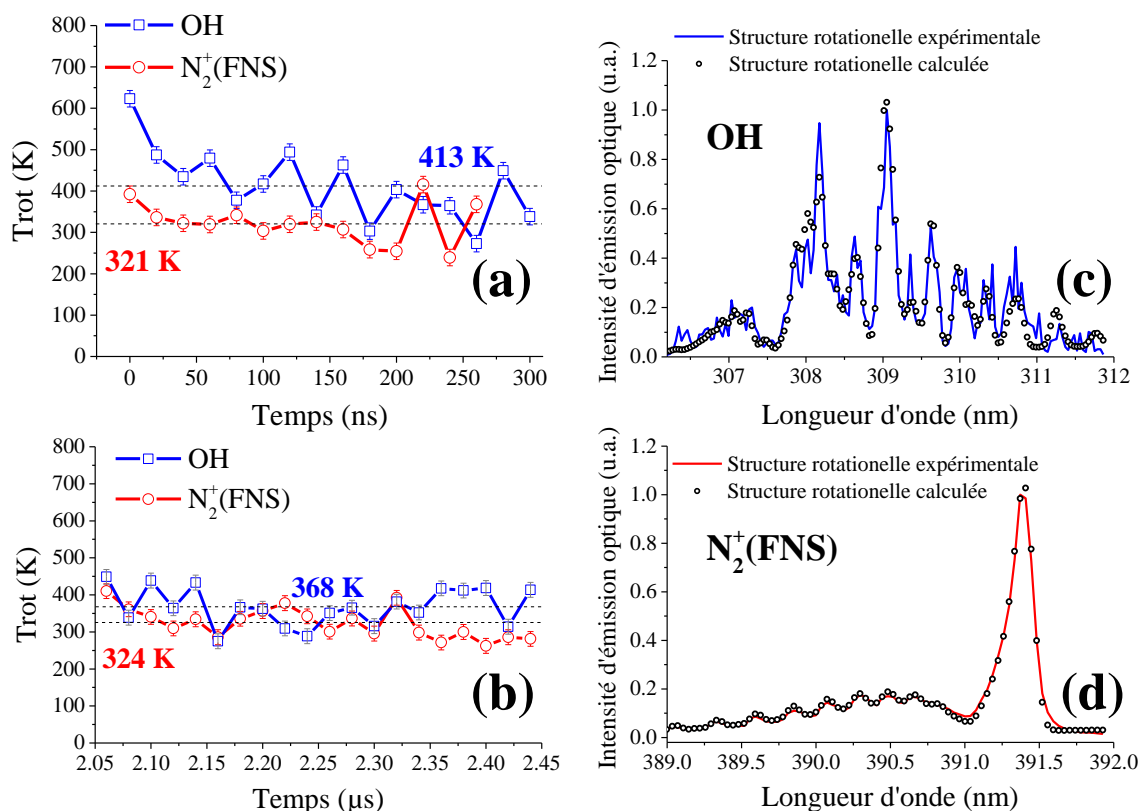


Figure 3.12. Evolution de la température rotationnelle de l'OH (309 nm) et de $N_2^+(FNS)$ (391.4 nm) en fonction du temps pendant une impulsion de la tension correspondant en deux zones: (a) montée et (b) chute de la tension. Les parties (c) et (d) représentent des exemples caractéristiques montrant l'efficacité d'ajustement pour le calcul de la température. Les points expérimentaux (résolution 0.04 nm) correspondent à deux séries des manip. La zone scannée par la fibre correspond à toute la longueur de propagation des ondes d'ionisation. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

L'origine des différences sur les températures rotationnelles de diverses molécules sondes est liée à leur processus cinétiques. Si la relaxation rotationnelle–vibrationnelle d'une molécule sonde est suffisamment rapide pour atteindre l'équilibre, alors sa température rotationnelle représente celle du gaz. Pour le cas de N_2 par exemple, cet équilibre peut être atteint après seulement 5 ou 6 collisions [213]. L'évolution des espèces principales générées pendant la propagation des ondes d'ionisation, illustrée sur la **Figure 3.13** indique que les espèces atomiques (cf. He, O et $H\alpha$) diminuent constamment. Il est également remarquable que les bandes moléculaires (cf. OH, $N_2(SPS)$ et $N_2^+(FNS)$) présentent des intensités optimales entre 5 et 10 mm après l'orifice du tube diélectrique. Puis, l'intensité de ces espèces diminue constamment en fonction de la distance.

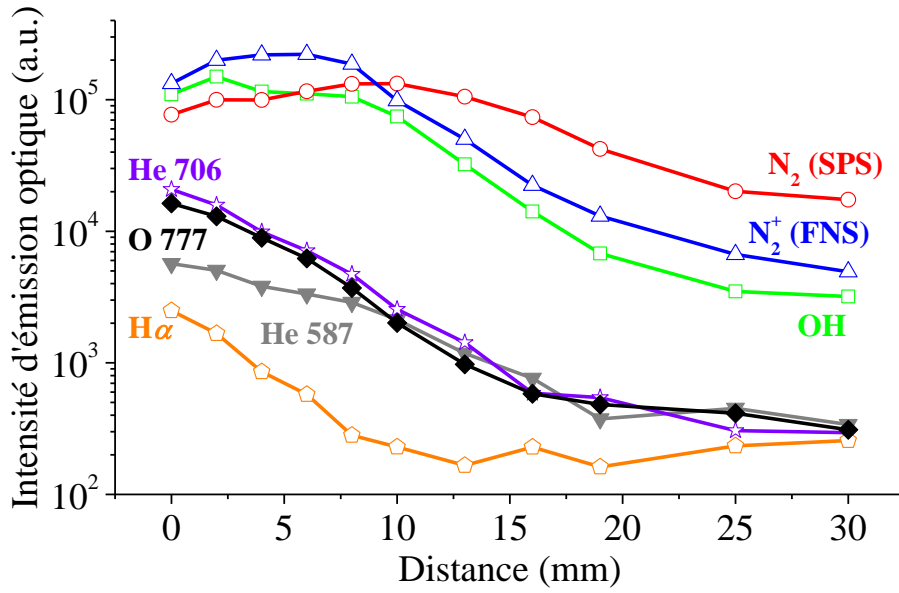
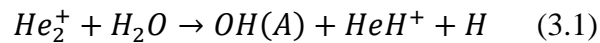


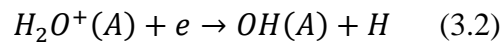
Figure 3.13. Evolution des intensités de plusieurs espèces émissives en fonction de la distance le long de propagation des ondes d'ionisation. Les points expérimentaux résultent de deux séries de manip. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Les mécanismes principaux responsables pour la génération et la perte des espèces repertoriées sont analysés ci-après.

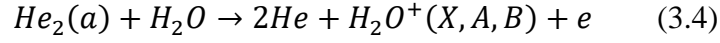
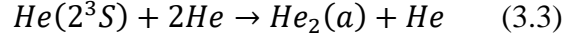
Tout d'abord considérons le cas de OH. Il était précédemment établi que son émission varie significativement pendant deux intervalles temporels de l'ordre de 100 ns (cf. **Figure 3.10**, partie front montant de tension). Pour les plasmas d'hélium contenant de l'eau, de nombreux mécanismes peuvent être invoquées pour décrire la création des états OH(A). Par exemple, Ricard *et al.* [214] proposent que les processus suivants doivent être retenus pour expliquer la production de OH(A). Soit l'eau est dissociée par des ions dimères de l'hélium d'après:



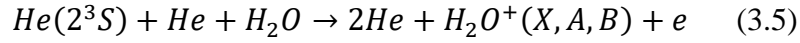
soit OH(A) est créé par la recombinaison des électrons avec des ions H_2O^+ d'après:



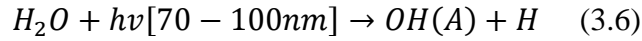
Pour ce dernier processus, deux mécanismes sont possibles pour la production de H_2O^+ . La première est un processus en deux étapes. L'eau est dissociée par des dimères de l'hélium eux-mêmes synthétisées par une réaction à trois corps:



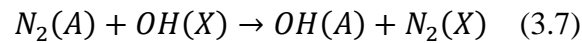
Le deuxième mécanisme correspond à la réaction à trois corps suivante:



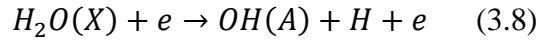
Un autre mécanisme a été proposé par d'autres auteurs [215-216]. Les radicaux de $OH(A)$ pourraient être produits par photodissociation des molécules d'eau avec le rayonnement actif dans la plage spectrale de 70-100 nm provenant des dimères de l'hélium de courte durée de vie [215-216]:



Comme suggéré par Xiong *et al.* [9] qui ont examiné N_2^+ comme l'ion principal, la réaction (3.1) peut être ignorée en raison de la faible densité des He_2^+ tant que la concentration d'impuretés est suffisamment élevée [114]. Ensuite, $OH(A)$ ne peut pas être créé par la recombinaison des électrons avec les ions H_2O^+ découlant des états métastables de He (processus (3.2) et (3.5)) ou par photo-ionisation (processus (3.3) et (3.6)). L'échelle de temps nécessaire est trop longue pour un processus en deux étapes. Selon Bibinov *et al.* [99], le temps caractéristique pour la formation de dimères est 8 μs ! Cela est également vrai pour la réaction de Pooling par $N_2(A)$:



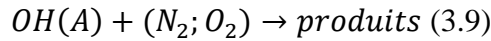
Le seul mécanisme alors possible pour produire OH(A) est l'excitation dissociative de l'eau par impact électronique directe selon la réaction suivante [217]:



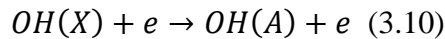
Ce processus peut être rapide, même si la concentration d'eau est faible. Le processus (3.8) est également très efficace en raison de la température élevée des électrons à la fin de l'élévation de la tension.

Pour tenir compte de l'apparition d'un « genou » sur l'émission de l'OH 200 ns à peu près après que la tension maximale soit atteinte, un autre processus de production d'OH(A) doit être envisagé. L'observation de la **Figure 3.10** indique que l'intensité de OH diminue d'un facteur 6 au cours des 100 premières ns et augmente à nouveau d'un facteur de 1.5 pendant les prochaines 100 ns. Les températures rotationnelles de OH et de N₂(SPS) varient autrement pendant les premières 100 ns (d'un facteur de ~1.5).

La durée de vie radiative de l'OH(A) est 690 ns [99]. En conséquence, le principal canal de la perte de cet état est la collision avec N₂ et O₂, la destruction par He étant négligeable [217].



avec $k_i(N_2) = 3,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ et $k_i(O_2) \sim 7 \times k_i(N_2)$ [218]. En prenant pour N₂ une concentration environ à 0.5% dans l'hélium ($\sim 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et pour l'O₂ un quart inférieure, et en écrivant $d[OH(A)]/dt = -(k_i^{N_2}[N_2] + 0.25k_i^{O_2}[O_2])[OH(A)]$, on peut estimer une constante de temps égale à ~100 ns. L'évolution temporelle d'OH(A) suit une décroissance exponentielle avec une constante de temps égale à $1/(k_i^{N_2}[N_2] + 0.25k_i^{O_2}[O_2])$. Par conséquent, il est proposé que l'augmentation de l'intensité d'OH est due à un second processus d'excitation, à savoir l'excitation d'OH par collisions électroniques:



À 293 K, la valeur de saturation de la pression de vapeur de l'eau est 23.4 mbars [219] correspondant à une densité de $5.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En supposant que (à peu près) un pourcentage de 0.5% de cette quantité est entraîné dans le plasma, nous obtenons une densité de $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Lorsqu'une partie importante de cette quantité est dissocié en OH, nous attendons alors une densité de OH égale à $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Cette quantité n'est pas négligeable rendant le processus (3.10) probable.

La concentration de l'azote peut également être supérieure à 0.5 % comme indiqué dans d'autres travaux [199,220] avec des sources plasma cependant différentes d'un dispositif d'ondes d'ionisation guidées. Dans ce cas, le processus (3.9) pourrait être plus efficace, la constante de temps inférieure et le processus (3.10) moins important.

Sur la **Figure 3.10**, il est également remarquable que l'intensité d'OH évolue de la même manière pendant la montée et la chute de tension. Toutefois, l'émission correspondant à la chute de la tension dure plus longtemps impliquant une influence induite par des espèces précédemment créées pendant la montée de la tension. Cette augmentation sur le temps de décroissance est attribuée par Xiong *et al.* [16] aux espèces métastables de l'hélium générées pendant la montée de la tension. Ces espèces ont une longue durée de vie. Ainsi, elles peuvent être présentes dans la post décharge après la chute de la tension. La température dans ce cas varie péniblement. De plus, puisque la température est plus basse, la concentration d'eau au début de l'impulsion est plus élevée — l'intensité de OH est plus élevée pendant la chute par rapport à la montée de la tension, ce qui conduit à des temps de réactions plus longs. La validité de ce mécanisme est vérifiée en introduisant de petites quantités d'O₂ (0-1%) dans He. En raison de la décroissance rapide d'OH(A) par O₂, l'introduction de O₂ à proximité de la concentration de N₂, doit décaler le maximum de l'intensité d'OH vers des temps plus courts. En outre, la pente de décroissance de l'intensité en fonction du temps doit augmenter. Ces deux phénomènes sont clairement observés sur la **Figure 3.14** (expérience réalisée avec un PMT dans la **Section 3.2.3**) lorsque la quantité d'oxygène varie de 0.5% à 1 %. Nous remarquons ici que les propriétés des ondes d'ionisation (cf. densité électronique, température des électrons, etc.) changent certainement avec l'introduction de l'oxygène. En raison du manque de données, ce problème ne sera pas discuté plus loin dans le texte.

Regardons maintenant le cas de N₂⁺(FNS). D'après Bibinov *et al.* [99], la température rotationnelle de N₂⁺(B²Σ_u⁺) est régie par la façon dont cet ion est créé. Dans notre cas, trois voies possibles doivent être étudiées:

- **L'ionisation directe par impact électronique** de l'état N₂(X¹Σ_g⁺) (état fondamental de l'azote moléculaire). Dans ce cas, la population rotationnelle de N₂⁺(B²Σ_u⁺) correspond à celle de l'état N₂(X¹Σ_g⁺) parce que les règles de la sélection (cf. $\Delta J = \pm 1$) ont une probabilité supérieure de 90% [210].

- **L'échange de charge avec les espèces He_2^+ .** Selon Endoh *et al.* [221], l'excitation rotationnelle de $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ doit être observée dans ce cas. La population rotationnelle de $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ correspond à une distribution en équilibre thermique avec une température de ~ 900 K.
- **L'ionisation Penning.** La population rotationnelle de $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ correspond à une température de 30-60 K plus grande que celle de l'état fondamental de N_2 [99].

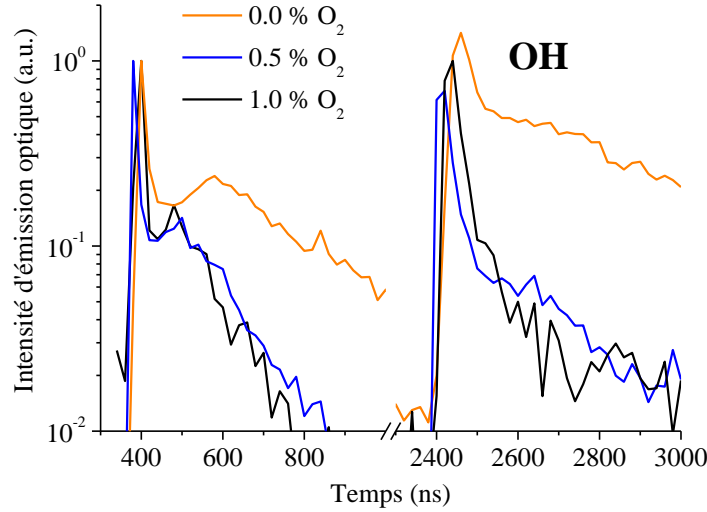
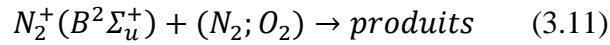


Figure 3.14. Evolution de l'intensité normalisée d'OH (309 nm) pour de différentes concentrations de l'O₂ dans l'hélium en fonction du temps pendant une impulsion de la tension. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}= 2$ slm. La zone scannée par la fibre correspond à toute la longueur de propagation des ondes d'ionisation.

Concernant l'ionisation par impact électronique et l'ionisation Penning, la question principale est reliée à l'équilibre thermique entre la température rotationnelle et translationnelle de l'état fondamental $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$. La contribution relative de ces deux canaux dépend de la force du champ réduit. Il peut facilement être affirmé que ce dernier est élevé lors de la montée de la tension. Pour un écart de 15 mm et une tension de 7300 V, le champ réduit est proche de 20 Td à la température ambiante ce qui est assez élevé en effet. Comme il a été déjà discuté, les processus où les ions et les métastables de l'hélium sont impliqués, sont négligés. Par conséquent, l'ionisation directe par impact électronique est le mécanisme principal pour la création des ions $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ dont la distribution rotationnelle représente celle de l'état fondamental de l'azote (cf. la température ambiante). Les molécules d'azote, provenant de l'air ambiant, sont ionisées dans une "rondelle"

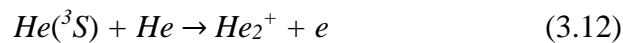
extérieure tout autour du canal de propagation des ondes d'ionisation. Cela est également vrai pour les molécules d'eau. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que la légère différence sur les températures rotationnelles entre ces deux molécules sondes vienne de leurs coefficients de diffusion ($0.908 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour H_2O dans He à 298 K [222] et $0.711 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour N_2 dans He à 298 K [223]). En comparaison avec N_2 , la molécule d'eau pénétrerait un peu plus loin dans le plasma. Cette hypothèse est soutenue par des résultats montrant que les ondes d'ionisation prennent une forme de "donut" [29,67,224-225] et par l'apparition d'une pénétration progressive de molécules de l'air dans la plume du plasma [67].

En ce qui concerne le mécanisme de perte de $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, sa durée de vie radiative est ~ 66 ns [226]. Il est principalement désactivé par le mécanisme suivant:

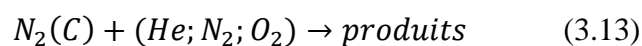


avec $k_k(\text{N}_2) = 2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ et $k_k(\text{O}_2) \sim 2,43 \times k_k(\text{N}_2)$ [226]. La désactivation par les atomes de l'hélium est négligeable [227]. Par conséquent, nous pouvons penser que la température rotationnelle de $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ soit proche de la température ambiante.

Enfin, considérons les températures rotationnelles estimées à partir de $\text{N}_2(\text{SPS})$. Les états $\text{N}_2(C)$ sont créés par impact électronique direct [67] et leur durée de vie est ~ 36.6 ns [213]. Selon différents rapports, elle peut varier de 29-46.3 ns. Cependant, la valeur adoptée généralement est celle choisie ci-dessus. Cela doit être comparé avec la durée de vie de l'état supérieure de la transition de He à 706.5 nm (cf. $\text{He}(3^3\text{S})$) qui est égale à 64.6 ns. En ajustant avec une loi exponentielle la décroissance de l'intensité de cette transition, on trouve une constante de temps $\tau \approx 4.7$ ns. Pour la décroissance de SPS: $\tau \approx 17.6$ ns. L'écart observé entre ces durées de vie pourrait être expliquée comme suit. Au lieu de considérer que la perte est causée par rayonnement, la destruction de deux états peut être prise en compte. Pour l'hélium, le mécanisme principal de perte de $\text{He}(3^3\text{S})$ est le suivant [228]:



avec $k_1 = 2,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. La constante du temps pour le processus (3.12) est 1.4 ns à 300 K. Il est 3.4 fois plus court que la valeur attendue théoriquement. Pour le $\text{N}_2(C)$, nous avons:



avec $k_m(\text{He}) = 9,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [229], $k_m(\text{N}_2) \sim 1,17 \times k_m(\text{He})$ et $k_m(\text{O}_2) \sim 0,47 \times k_m(\text{He})$ [230]. En considérant seulement l'hélium qui est l'espèce la plus concentrée — les constantes de réaction étant presque égales — on trouve une constante du temps pour la destruction de $\text{N}_2(\text{C})$ de 4.4 ns à 300 K. Elle est quatre fois plus courte que la valeur attendue théoriquement.

La température du gaz d'hélium est probablement supérieure à celle attendue. En fait, elle devrait être proche de 1000 K au début de l'impulsion. Cela expliquerait la valeur plus élevée trouvée pour le $\text{N}_2(\text{SPS})$. Au meilleur de notre connaissance, aucun modèle disponible n'a jusqu'à ce moment prédit l'évolution temporelle de la distribution de la température du gaz dans les systèmes d'ondes d'ionisation guidées. Un équilibre de la puissance ne serait pas suffisant pour expliquer les valeurs de la température en raison du manque de données précises sur le volume du plasma, de l'importance relative des canaux de dissipation de la puissance, etc. Cependant, cette température dépend de la valeur de concentration de l'azote choisie dans le jet. Nous pouvons penser que l'absorption d'azote dans le jet soit un peu plus élevée, ce qui conduit à une température du gaz inférieure qui pourrait être de quelques centaines de degrés kelvin au-dessus de la température ambiante. Ceci pourrait expliquer la conclusion faite par Verreycken *et al.* [231], par exemple, où la température a été trouvée proche de ~ 500 K.

3.2.3 Caractéristiques électriques et optiques des ondes d'ionisation générées en He pur, He-N₂ et He-O₂

Dans cette section, nous examinons la possibilité d'améliorer la réactivité chimique des ondes d'ionisation générées avec le réacteur R1. Les valeurs des paramètres expérimentaux sont pris identiques à ceux de la **Section 3.2.2** : $Q_{\text{totale}} = 2$ slm (débit total pour le gaz pur et les mélanges), $V_p = 7.3$ kV, $f = 10$ kHz et $r_c = 2\%$. Ces conditions apparaissent idéales afin d'assurer la génération d'ondes d'ionisation reproductibles et stables pour tous les mélanges gazeux.

D'un point de vue applicatif, une longue propagation de l'onde d'ionisation peut être désirable lorsque les cibles doivent être positionnées loin de la source plasmagène. Mais réaliser des mélanges gazeux peut modifier cette longueur ainsi que la réactivité des ondes d'ionisation. La variation de l'aspect visuel des ondes d'ionisation en fonction des mélanges (He-N₂ et He-O₂) est effectivement illustrée sur la **Figure 3.15**. L'augmentation du pourcentage de N₂ (cf. **Figures 3.15(a)-(d)**) induit une diminution de la longueur de propagation des ondes d'ionisation. La même tendance est observée lorsque O₂ est rajouté progressivement dans He (cf. **Figures 3.15(e)-(i)**).

Mais, cette fois la longueur décroît plus rapidement impliquant différents mécanismes de production et de perte des espèces émissives. Toutefois, les ondes d'ionisation générées dans les mélanges He-N₂ sont clairement plus lumineuses par rapport au cas de He-O₂. Ces observations sont confirmées plus loin (cf. mesures optiques à l'aide d'un PMT et de la SEO). Nous remarquons ici des conditions fournissant un canal de propagation long (cf. $L > 40$ mm): i) He pur (cf. **Figures 3.15(a)**), ii) He-N₂ (98.53%-1.47%, cf. **Figures 3.15(b)**) et iii) He-O₂ (99.51%-0.49%, cf. **Figures 3.15(e)**). Enfin, il doit être indiqué que les pourcentages d'azote inférieurs à 1.47%, ne sont pas examinés en raison d'une limitation imposée par les débitmètres employés.

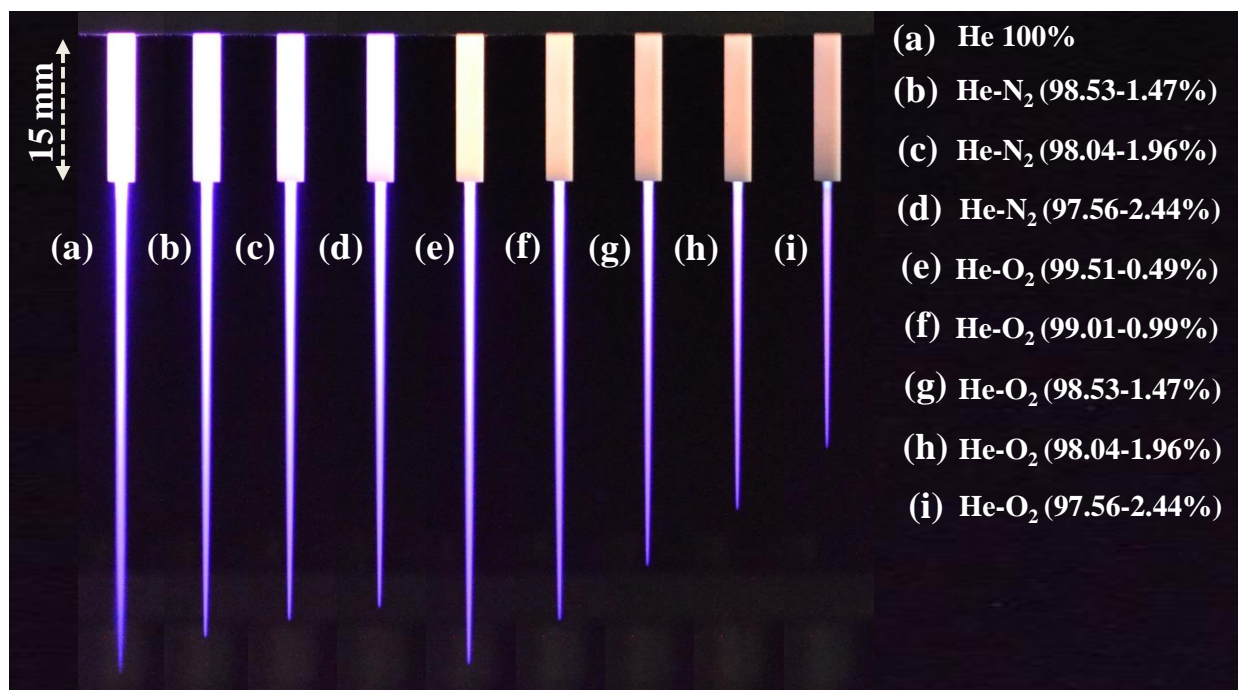


Figure 3.15. Modification de l'aspect visuel des ondes d'ionisation en fonction de mélanges d'He avec le N₂ (b, c, d) et l'O₂ (e, f, g, h, i). Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm, ISO:3200, $f/5.6$, 0.62s.

Par ailleurs, la variation de courant total du circuit en fonction des mélanges est représentée sur la **Figure 3.16**. Les valeurs pics des signaux de courant principaux $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ (cf. **Figure 3.16(a1)**) et $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$ (cf. **Figure 3.16(b1)**), mesurées à partir des signaux des **Figures 3.16(a2)-(b2)**, restent pratiquement constantes avec l'augmentation du pourcentage de N₂ et d'O₂ dans He. Toutefois, de légères variations sont observées sur le courant total en fonction du mélange sans doute en raison des changements du courant propre aux ondes d'ionisation.

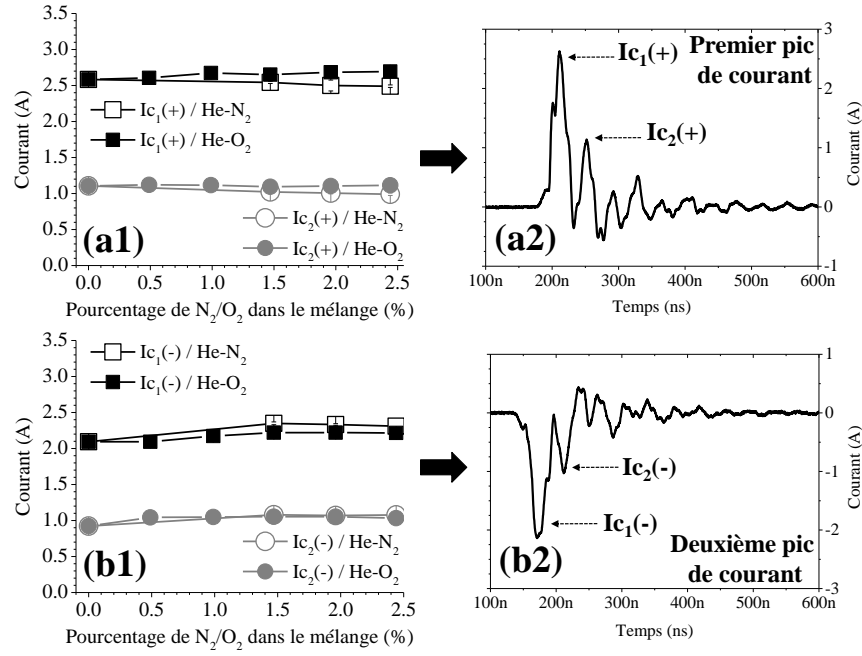


Figure 3.16. *a1, b1) De valeurs $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ et $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$ correspondant au premier et au deuxième pic de courant total (a2 et b2 respectivement) en fonction de mélanges He- N_2 et He- O_2 . Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm). Les points expérimentaux correspondent en deux séries de manip.*

Pour effectuer une plus fine analyse des caractéristiques des ondes d'ionisation, leur émission lumineuse (intégrée par rapport à la longueur d'onde) est ensuite étudiée en fonction des différents mélanges gazeux. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un PMT. L'évolution de la première et de la deuxième impulsion (liées respectivement aux fronts montant et descendant de la tension) du PMT est représentée sur la **Figure 3.17** en fonction du mélange gazeux (cf. **Figures 3.17(a)** et **3.17(b)** respectivement). Il est remarquable que pour les deux impulsions du PMT, l'oxygène (cf. couleurs vert et gris dans la **Figure 3.17**) induit un changement temporel de leur démarrage. Plus spécifiquement, pour 0.49% d' O_2 , les deux impulsions débutent plus vite en comparaison avec l'He pur tandis qu'un retard est observé pour des pourcentages supérieures (cf. $[O_2]>0.99\%$). Ce résultat est en accord avec la **Figure 3.14** où la même tendance a été noté pour OH à l'aide d'une caméra ICCD. Ce retard croît pour de plus grands pourcentages d' O_2 (cf. $[O_2]>2.44\%$) pour lesquels est observée une dégradation importante de l'émission lumineuse (la première impulsion est beaucoup plus faible et la seconde disparaît complètement). Ceci implique une perte des espèces émissives induite par l'oxygène selon les réactions (3.9), (3.11) et (3.13). De plus, la présence de l' O_2 dans le canal de propagation des ondes d'ionisation contribue à la

consommation des électrons dû à son caractère électronégatif. Ces hypothèses sont confirmées par les **Figures 3.15(e)-(i)** où une diminution rapide de l'aspect visuel des ondes d'ionisation a été remarqué. Concernant l'addition d'azote dans He (cf. couleurs rouges dans la **Figure 3.17**), on peut constater que cela n'influe pas beaucoup sur le démarrage et l'intensité des impulsions, ce qui est soutenu par la faible modification observée sur l'aspect visuel à partir des **Figures 3.15(a)-(d)**. Toutefois, l'émission totale dans les mélanges He-N₂ dure plus longtemps impliquant sans doute la présence des métastables N₂(A) de l'azote et d'autres espèces de longues durées de vie comme discuté précédemment pour OH et O (cf. **Figure 3.10**). La formation des états N₂(A) sera justifiée ci-après à partir de la spectroscopie d'émission optique.

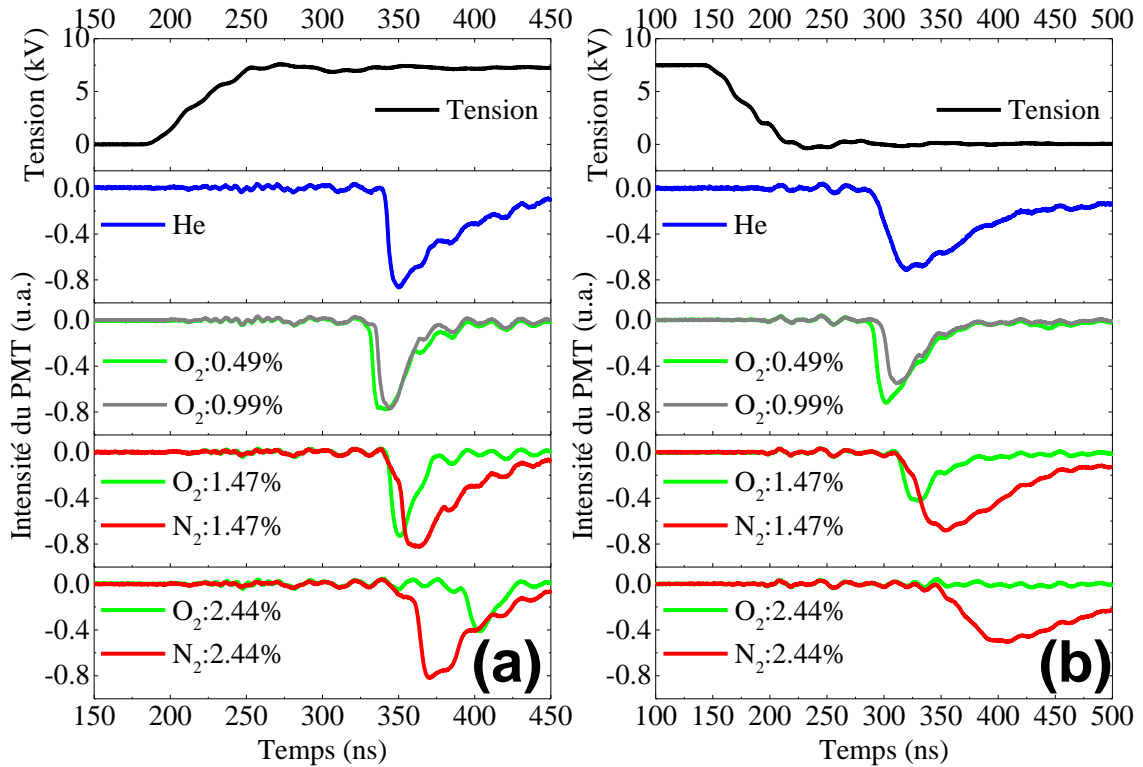


Figure 3.17. L'émission totale des ondes d'ionisation guidées, mesurée à l'aide du PMT, en fonction de mélanges He-N₂ (couleur rouge pour 1.47-2.44% de N₂) et He-O₂ (couleur vert pour 0.49, 1.47 et 2.44% et gris pour 0.99% d'O₂) pendant a) le front montant et b) le front descendant de la tension. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm. Une zone de 5 mm est scannée par la fibre optique à partir de l'orifice de tube.

Tout d'abord, la SEO permet de scanner la région spectrale entre 200 et 300 nm (cf. **Figure 3.18**). Malgré la faible sensibilité du spectromètre il apparaît diverses bandes de NO_γ (transition

$\text{NO}(A) \rightarrow \text{NO}(X) + h\nu$ particulièrement développées dans les mélanges He-N₂ (couleurs roses). De plus, la production de NO(A) présente un optimum pour 1.47% de N₂ (dans les limites d'utilisation des débitmètres). Ces émissions disparaissent avec l'addition d'oxygène (couleurs bleues). La formation de NO(A) peut être due à des processus d'excitations électroniques mais il est aussi possible qu'un autre mécanisme avec les métastables N₂(A) contribue à sa production [99] (cf. **Annexe 3**):

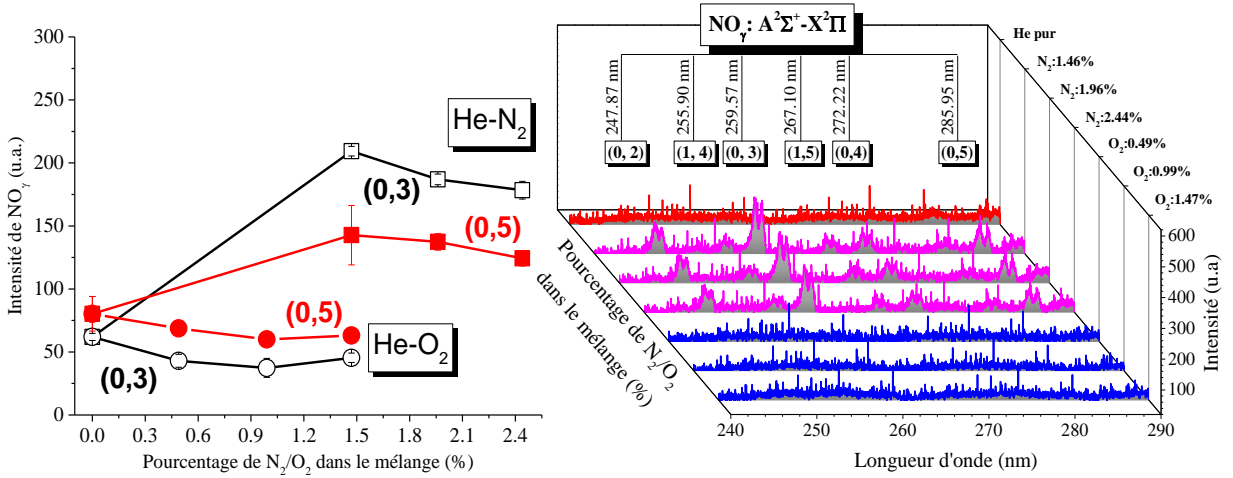
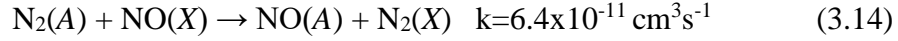


Figure 3.18. Des différentes bandes vibrationnelles de NO_v émettant dans la région 240-290 nm pour He pur (couleur rouge) et les mélanges He-N₂ (couleurs roses) et He-O₂ (couleurs bleus). L'évolution des bandes représentatives en fonction du mélange est tracée à gauche. Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manip. Une zone de 5 mm à partir de l'orifice de tube est scannée par la fibre optique. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

La réaction (3.14) présuppose la présence des métastables de l'azote (N₂(A)). Pour le vérifier, considérons le cas du premier système positif de l'azote N₂(FPS) connu pour la production des métastables via: $\text{N}_2(B) \rightarrow \text{N}_2(A) + h\nu$ [99]. Dans notre étude, diverses bandes liées au N₂(FPS) sont générées dans le spectre global des ondes d'ionisation (cf. **Figure 3.6**). Sur la **Figure 3.19** (ceci sera étudié et plus précisément dans la **Section 3.3.2**), deux bandes principales de N₂(FPS) sont reportées. Logiquement, la production de ces émissions est améliorée avec l'addition d'azote

(couleurs roses) en comparaison avec He pur (couleur rouge) ce qui rend ainsi valable la réaction (3.14). Notons également que l'oxygène (couleurs bleus) ne représente pas un additif favorisant la production de $N_2(FPS)$ et par conséquent celle des états $N_2(A)$ via la voie $N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$. Ainsi, les collisions de $NO(A)$ et de $N_2(B)$ avec O_2 semble être le mécanisme principale responsable pour la formation de NO_γ et de $N_2(FPS)$ dans les mélanges He- O_2 .

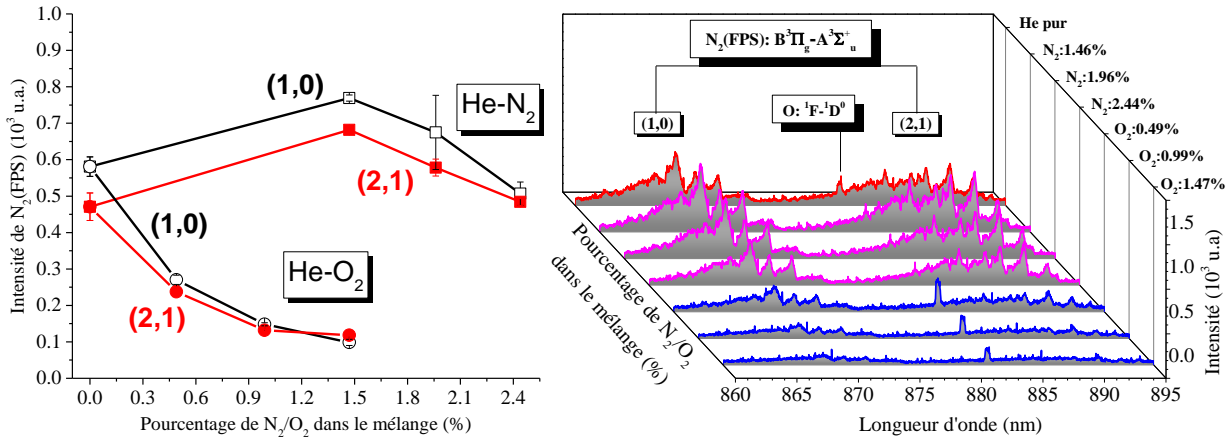


Figure 3.19. Bandes vibrationnelles représentatifs de $N_2(FPS)$ émettant dans la région 860-900 nm pour He pur (couleur rouge) et les mélanges He- N_2 (couleur rose) et He- O_2 (couleur bleu). Leur évolution en fonction du mélange est donnée dans le graphique à gauche. Une zone de 5 mm à partir de l'orifice de tube est scannée par la fibre optique. Les points expérimentaux correspondent en deux séries des manips. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Pour terminer cette étude, étudions le comportement des espèces dominantes identifiées **Figure 3.6**. Il s'agit de OH (A-X) à 309 nm, de $N_2(SPS)$ à 337.13 nm, de $N_2^+(FNS)$ à 391.44 nm, de H_α à 656.3 nm, de He (3^3D-2^3P) à 587.5 nm, de He (3^3S-2^3P) à 706.5 nm et de O ($^5P-^5S^0$) à 777.53 nm. Leur évolution en fonction du mélange gazeux est illustrée sur la **Figure 3.20**. En général, L'intensité de la plupart des espèces décroît en fonction de N_2 (cf. **Figure 3.20(a)**) et de O_2 (cf. **Figure 3.20(b)**). Cependant, la production de quelques espèces (cf. OH, $N_2(SPS)$ et O) semble être optimisée: OH (cf. couleur noir) et $N_2(SPS)$ (cf. couleur rouge) sont maximisées pour 1.49% de N_2 dans He. En revanche, pour les mélanges He- O_2 , seulement O (cf. couleur vert) passe par un maximum à 0.49% de O_2 . Les autres espèces diminuent progressivement avec un taux de réduction plus important pour les mélanges He- N_2 . Ces résultats spectroscopiques sont à relier aux

observations sur la lumière totale des ondes d'ionisation observée précédemment pour les mélanges He-O₂ (cf. **Figures 3.15(e)-(i)** et **3.17(a)-(b)**).

Parmi les espèces émissives identifiées, OH et O sont très efficaces pour différentes applications [3] car ces espèces peuvent modifier les propriétés de surfaces de matériaux traités. Ainsi, ces résultats offrent différentes conditions pour lesquelles une riche réactivité chimique (en termes d'intensité) sera obtenue. Enfin, concernant la production et la perte de ces espèces, nous avons déjà noté les mécanismes les plus importants dans les paragraphes précédents. Cependant, d'autres mécanismes proposés dans la bibliographie sont donnés dans l'**Annexe 3**.

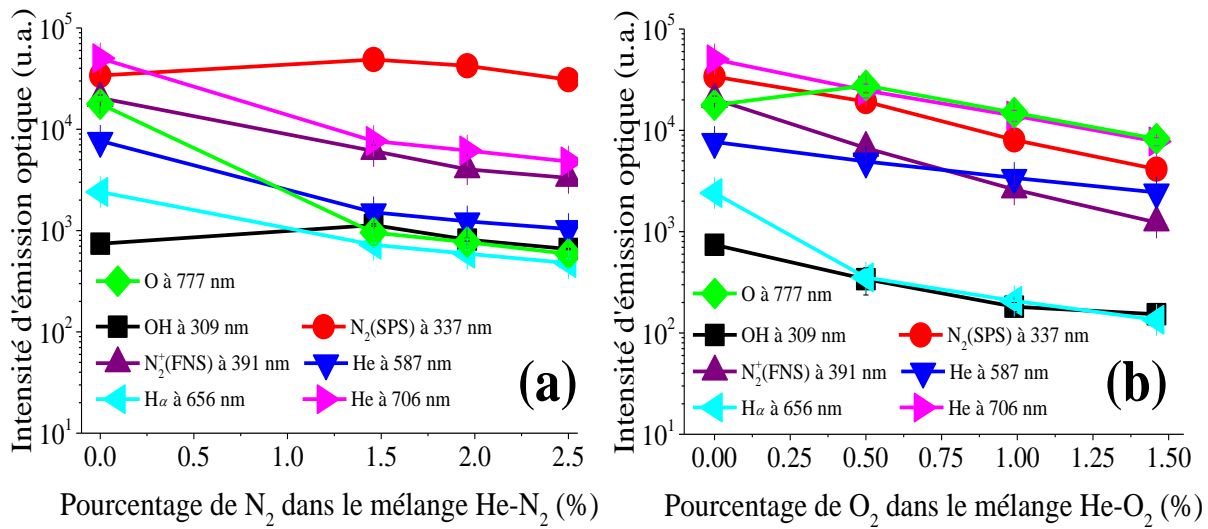


Figure 3.20. Evolution des espèces dominantes en fonction de mélanges: (a) He-N₂ et (b) He-O₂. Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manips. Une zone de 5 mm à partir de l'orifice de tube est scannée par la fibre optique. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

3.2.4 Caractéristiques électriques et optiques des ondes d'ionisation générées dans Ar, Ar-N₂ et Ar-O₂

Les caractéristiques électriques et optiques des ondes d'ionisation générées avec le réacteur R1 en He pur et ces mélanges avec N₂ et O₂, ont été étudiés dans la **Section 3.2.3** précédente. Ce paragraphe permet ici une comparaison en remplaçant l'hélium par l'argon. Tout d'abord on constate que alors que pour le réacteur R1 une plume de plasma peut être obtenue pour une tension assez faible (~ 3.5 kV) dans He, ceci n'est pas le cas pour l'argon. Pour les mêmes conditions expérimentales, le claquage de l'argon est obtenu pour une tension plus élevée (>7 kV). Ainsi, pour

étudier les mélanges gazeux réalisés avec Ar, les valeurs des paramètres du système sont été choisies identiques avec celles choisies précédemment pour He, c'est-à-dire, $Q_{totale}=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz et $r_c=2\%$. Les résultats présentés dans ce paragraphe avec le réacteur R1 sont indicatifs de différences principales entre les deux gaz vecteurs. Une étude spectroscopique approfondie sera effectuée avec le réacteur R2 dans la **Section 3.3.2**.

L'influence du mélange gazeux sur l'aspect visuel des ondes d'ionisation est représentée sur la **Figure 3.21**. En comparaison avec He (cf. **Figure 3.15**), la longueur de propagation des ondes d'ionisation générées avec Ar-N₂/O₂ est beaucoup plus courte. L'hypothèse que la réactivité chimique peut être modifiée est confirmée ici par des différences claires sur les images de la **Figure 3.21**. L'augmentation du pourcentage d'azote (cf. **Figures 3.21(a)-(d)**) induit une légère baisse sur la longueur du plasma et l'émission devient progressivement plus intense. En revanche, lorsque l'oxygène est introduit dans Ar (cf. **Figures 3.21(e)-(i)**), une diminution continue est observée sur la longueur du plasma et son intensité lumineuse. Cette tendance a également été obtenue pour les mélanges He-N₂/O₂.

Un facteur important intervenant sur l'aspect visuel des ondes d'ionisation est l'hydrodynamique du gaz vecteur. Il a été rapporté par de nombreux travaux [57,123] qu'un écoulement laminaire favorise la propagation des ondes d'ionisation. Au contraire, un mouvement très désordonné, produit généralement aux débits élevés (écoulement turbulent) freine la propagation. Un flux intermédiaire de gaz correspond à un régime transitoire générant des écoulements particuliers compris entre laminaire et turbulent. Bien que l'allumage du plasma peut fortement modifier l'écoulement du gaz neutre [123], une première approximation sur le type d'écoulement peut être faite en considérant le nombre adimensionnel de Reynolds calculé à partir de l'équation: $Re = \rho Q D / \mu A$ [126,232]. Dans cette expression, ρ est la densité du gaz (0.16039 kgm^{-3} pour He [233] et 1.6228 kgm^{-3} pour Ar [232] à la température ambiante et la pression atmosphérique), Q représente le débit du gaz en m^3s^{-1} (dans notre cas, $2 \text{ slm} = 3.333 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), D représente le diamètre du tube diélectrique (10^{-3} m), A symbolise la surface en coupe transversale du tube [$3.14 \cdot (D/2)^2$] et μ symbolise la viscosité dynamique du gaz ($1.991 \cdot 10^{-5} \text{ Nsm}^{-2}$ pour He [233] et $2.125 \cdot 10^{-5} \text{ Nsm}^{-2}$ pour Ar [232]). Ce simple calcul donne $Re=345$ pour He et $Re=3237$ pour Ar. Ainsi, d'après [234], l'écoulement est laminaire dans le cas de He et transitoire dans le cas de Ar. Ces différences peuvent contribuer aux différences observées sur les images des ondes d'ionisation entre les deux gaz vecteurs (cf. **Figures 3.15** et **3.21**).

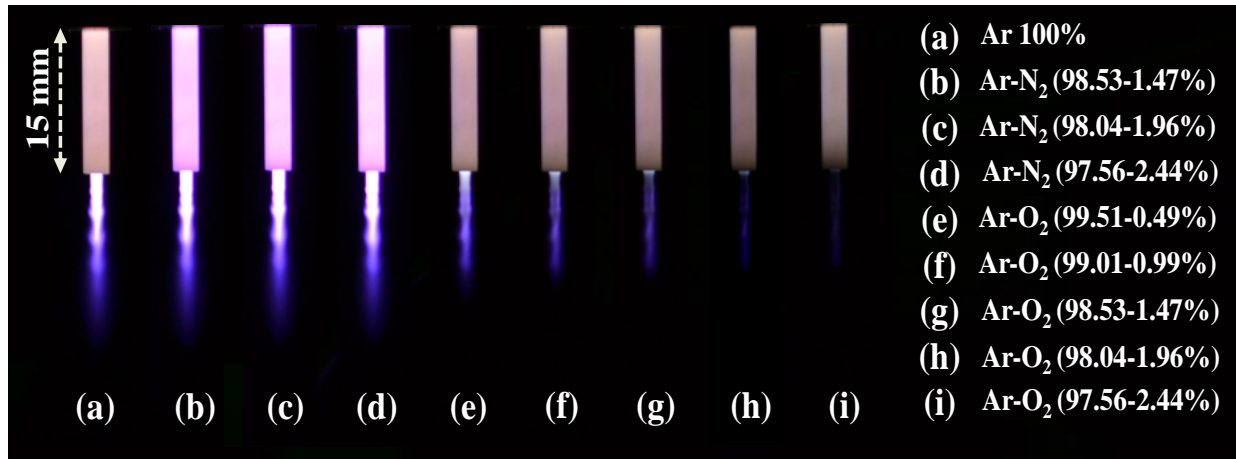


Figure 3.21. *Modification de l'aspect visuel des ondes d'ionisation en fonction des mélanges de l'argon avec l'azote (b, c, d) et l'oxygène (e, f, g, h, i). Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm, ISO:3200, $f/5.6$, 20s.*

Un autre phénomène intéressant peut également contribuer à la modification de l'aspect visuel des ondes d'ionisation. On peut observer sur la **Figure 3.21** des petites structures circulaires développées périodiquement le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. Ces "striations" (cf. terme anglais) ont été déjà observées d'après la bibliographie [235-237] et ces structures sont clairement observables dans notre cas dans les mélanges Ar-N₂/O₂ (cf. **Figure 3.21**) alors qu'elles ne le sont pas pour les mélanges He-N₂/O₂ (cf. **Figure 3.15**). L'espace entre les "striations" est très courte au voisinage de l'orifice du tube cette distance semble augmenter tout au long de l'axe de propagation (cf. **Figure 3.21**). Cette accroissement a été rapporté par d'autres travaux [237] non seulement dans Ar, mais aussi en He pour de débits plus élevés que dans notre étude (cf. $Q>4$ slm). Les auteurs soulignent que les "striations" sont plus apparentes et stables dans le cas de Ar et leur apparition est fortement affectée par le débit du gaz. Malgré le caractère qualitatif de nos mesures, ces dernières montrent clairement que la propagation des ondes d'ionisation peut être affectée par la formation des "striations". Cependant, des études analytiques numériques pourraient être nécessaires pour découvrir leur rôle mais ceci sort du contexte de la présente thèse.

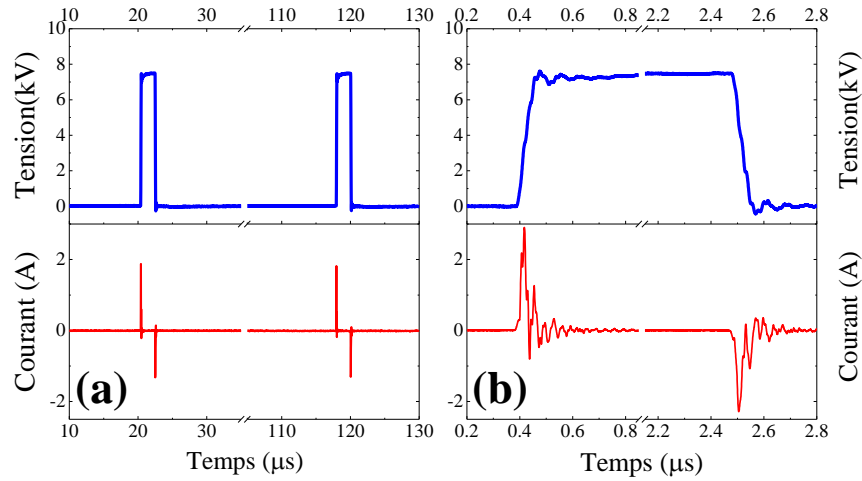


Figure 3.22. Tension et courant sur a) une période et b) une impulsion de la tension ($Q=2 \text{ slm}$, $V_p=7.3 \text{ kV}$, $f=10 \text{ kHz}$, $r_c=2\%$).

Des signaux typiques de la tension et de courant total du circuit (cf. décharge DBD radiale et ondes d'ionisation guidées), sont illustrés sur la **Figure 3.22** pendant une période (cf. **Figure 3.22(a)**) et un créneau de tension (cf. **Figure 3.22(b)**). Pendant une impulsion de tension, on constate que des signaux similaires de ceux de la **Figure 3.3** (cf. décharge en He) sont obtenus ici dans le cas de Ar. La **Figure 3.23** montre donc la variation des quantités $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ et $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$. La variation de courant total est similaire avec celle obtenue pour les mélanges en He (cf. **Figure 3.16**), c'est-à-dire que de petits changements sont enregistrés en fonction du mélange gazeux. Toutefois, les valeurs d'amplitude mesurées dans le cas de Ar sont plus élevées (d'un facteur à peu près $\sim 0.5 \text{ A}$ pour $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ et $\sim 0.25 \text{ A}$ pour $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$). Il est notable que tous les paramètres du système sont gardés les mêmes pour les deux gaz dans ces expérimentations. Les différences observées sur les courants entre He et Ar, sont donc attribuées aux différences entre les constantes diélectriques des deux gaz.

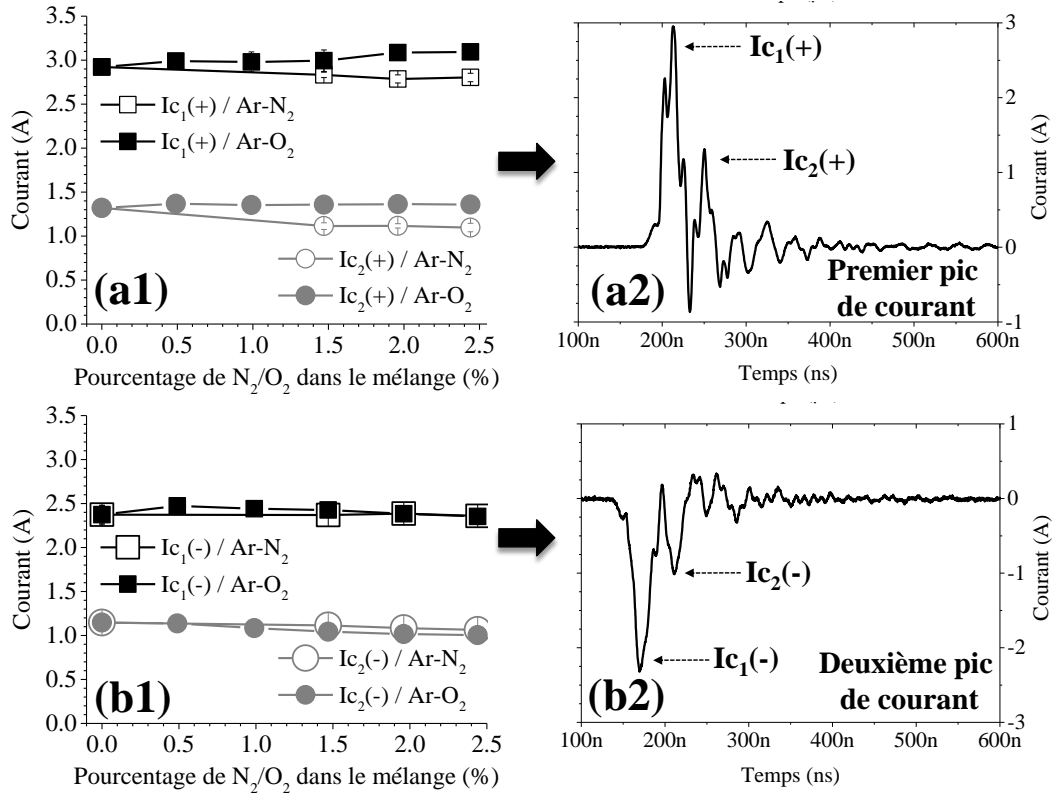


Figure 3.23. a1), b1) De quantités $Ic_1(+)/Ic_2(+)$ et $Ic_1(-)/Ic_2(-)$ correspondant au premier et au deuxième pic de courant total (a2 et b2 respectivement) en fonction de mélanges Ar-N₂ et Ar-O₂. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm). Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manip.

La spectroscopie d'émission optique permet par ailleurs d'étudier l'influence des mélanges gazeux dans l'argon sur la réactivité des ondes d'ionisation. Un spectre général et global des ondes d'ionisation générées dans l'argon (pur) est présenté sur la **Figure 3.24**. Ce spectre a été obtenu à l'aide du même filtre passe bande que celui utilisé dans le cas de He (cf. **Figure 3.6**). En plus des nombreuses raies d'Ar (gaz plasmagène) apparaissant dans la région spectrale 680-860 nm, des émissions de OH (cf. 309 nm) et de diverses bandes du deuxième système positif (SPS) de N₂ (cf. 300-450 nm) sont notamment identifiées. D'autres espèces sont par ailleurs générées mais les émissions sont de très faible intensité. Citons par exemple diverses bandes du premier système positif (FPS) de N₂ (500-900 nm), des raies de O (cf. 777.53 et 844.64 nm). En ce qui concerne l'émission de NO, précédemment observée dans l'hélium (cf. **Figure 3.18**), celle-ci est assimilable au bruit du fond et ne sera donc pas examinée dans cette section. Elle sera étudiée en détail dans la **Section 3.3.2**. Enfin, il est remarquable qu'aucune émission ne soit observable dans la région spectrale 440-680 nm, raison pour laquelle cette gamme spectrale est absente de la **Figure 3.24**.

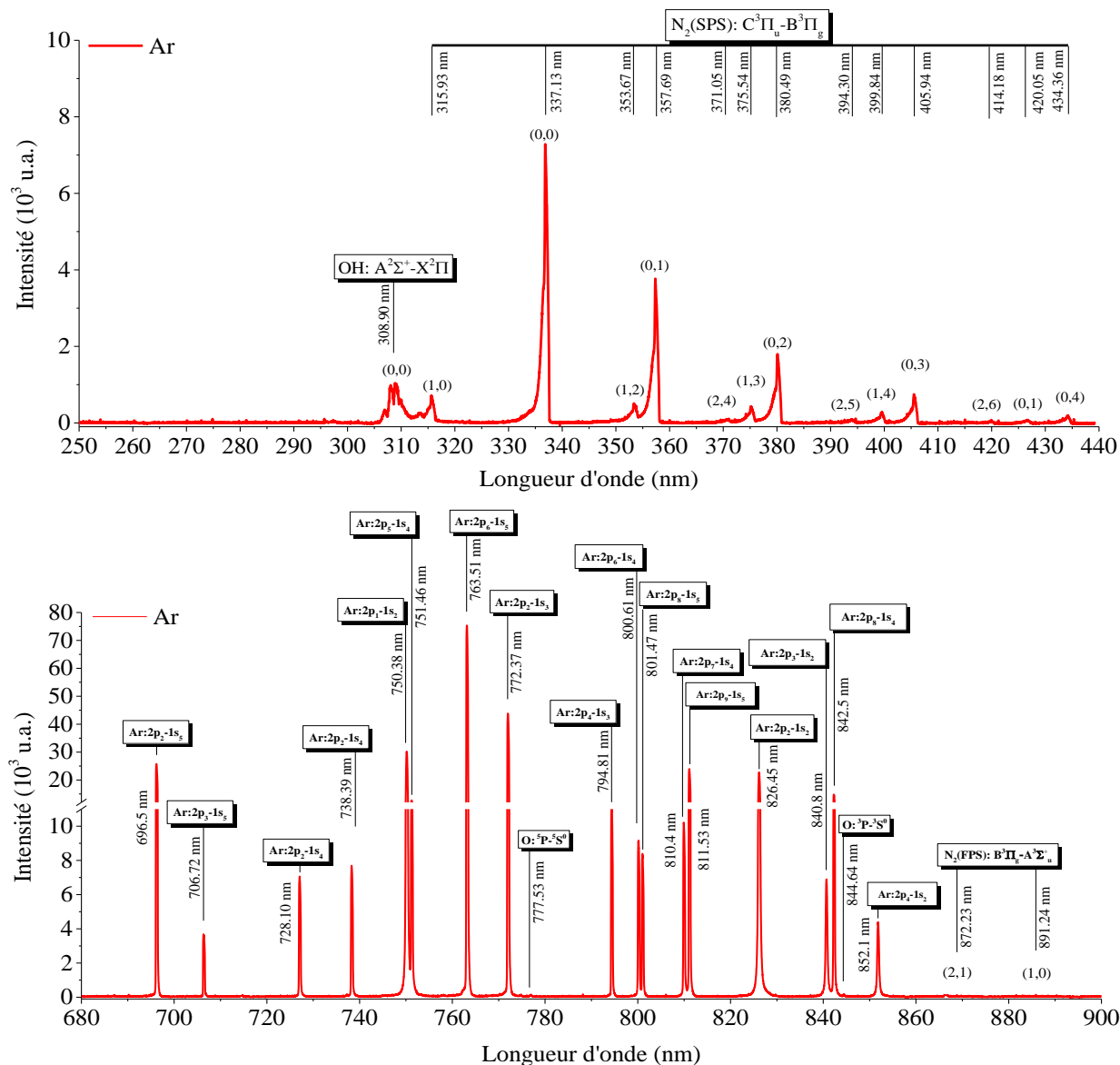


Figure 3.24. Spectre global analytique montrant toutes les émissions des espèces dominantes identifiées dans la région spectrale 250-900 nm dans Ar pur. La zone scannée par la fibre correspond à toute la longueur de propagation des ondes d'ionisation. La région 440-680 nm n'est pas montrée car aucune émission n'est observée. Conditions de manip: $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Les émissions des espèces les plus représentatives sont ensuite étudiées en fonction des mélanges Ar-N₂/O₂. Il s'agit de OH, du N₂(SPS) à 337.13 nm, de Ar (cf. 2p₂-1s₅ à 696.54 nm et 2p₄-1s₃ à 794.81 nm) et de O (⁵P-⁵S⁰) à 777.53 nm. Notons que pour d'autres transitions identifiées (cf. **Tableau IV**, **Annexe 1**), le comportement en termes d'intensité est le même que pour ces espèces principales. La comparaison des spectres globaux d'He pur (cf. **Figure 3.6**) avec celui de

l'argon (cf. **Figure 3.24**) implique une différence importante : le premier système négatif (FNS) de N_2^+ n'est pas observé avec l'argon. De plus, l'émission de NO_γ est assimilable au bruit du fond et une quantité moindre du N_2 (FPS) est produite par rapport à la quantité générée dans He (cf. **Figures 3.6 et 3.24**). En outre, l'intensité de l'oxygène atomique reste toujours beaucoup plus faible que pour les autres espèces. Enfin, les mélanges réalisés dans Ar n'induisent pas d'importantes différences sur la production des espèces. Sur la **Figure 3.25** est illustré le fait qu'avec l'addition de l'azote (cf. **Figure 3.25(a)**), seul le N_2 (SPS) augmente progressivement obtenant une valeur maximale pour 2.44% de N_2 . Les autres espèces sont très peu affectées par le changement de la composition gazeuse. Par contre, pour les mélanges Ar- O_2 (cf. **Figure 3.25(b)**), une petite diminution est obtenue pour toutes les transitions sauf pour l'oxygène atomique qui reste pratiquement constant.

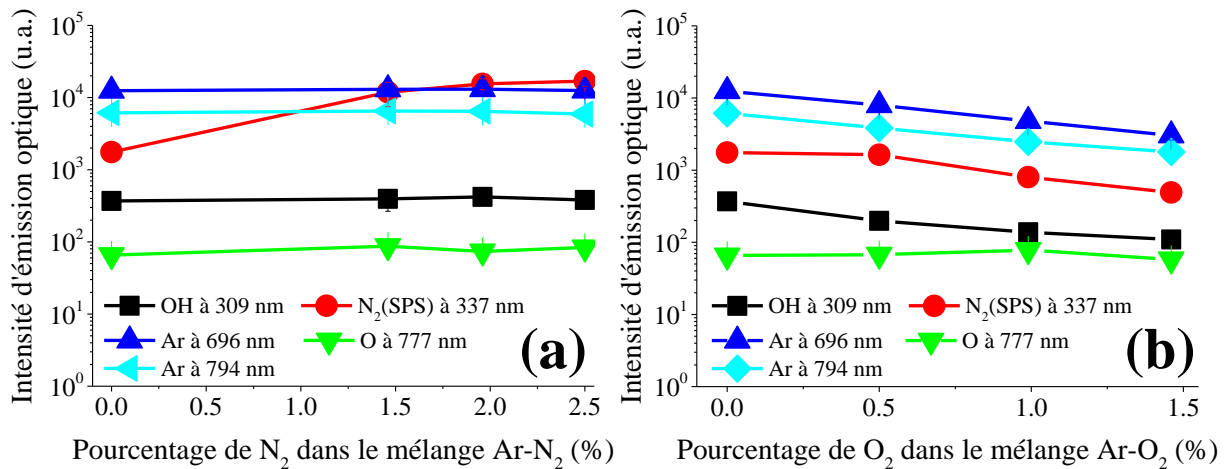
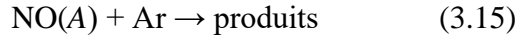


Figure 3.25. Evolution des espèces principales en fonction de mélanges: (a) Ar- N_2 et (b) Ar- O_2 . Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manips. Une zone de 5 mm à partir de l'orifice de tube est scannée par la fibre. Conditions de manip: $V=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

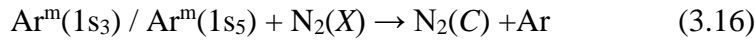
Ces différences entre les deux gaz impliquent la présence/absence ou la faible/forte contribution de certains mécanismes sur la production des espèces (ré)actives. En effet, mis à part les excitations par impact électronique, la réaction (3.14) (cf. **Section 3.2.3**) participant à la production de $NO(A)$, peut être valable pour les deux gaz vecteurs. La désactivation de $NO(A)$ peut être réalisée par collisions avec N_2 et O_2 (cf. $NO(A) + N_2/O_2 \rightarrow$ produits [238]). Cependant, l'intensité des émissions de NO_γ enregistrées pour les mélanges d'Ar est très faible. Ainsi, il peut

être considéré que dans le cas de Ar, le mécanisme (3.14) contribue très peu sur la production de NO(A) à moins que les collisions de NO(A) avec N₂/O₂ deviennent un processus important. De surcroît, un autre mécanisme peut être responsable de la désactivation de NO(A) (seulement dans les mélanges d'Ar) [238]:



Un tel mécanisme n'est pas observé avec l'hélium dans la bibliographie.

Concernant l'absence de N₂⁺(FNS) dans les mélanges d'Ar, une justification peut être donnée en regardant les différents niveaux d'énergie des états métastables de He (He^m) et de Ar (Ar^m). En se référant au **Tableau IV** de l'**Annexe 1**, l'énergie des Ar^m n'est pas suffisante pour induire l'ionisation Penning comme c'est le cas pour les He^m (cf. He^m + N₂(X) → N₂⁺(B) + He [99]). En fait, l'énergie d'ionisation de l'état X²Σ_g⁺ de N₂⁺ est 15.58 eV, tandis que les énergies des Ar^m sont égales à 11.5 et 11.7 eV pour les états 1s₅ et 1s₃ respectivement [95]. En revanche, les He^m, avec des énergies de 20.61 eV (2¹S) et 19.8 eV (2³S) [95], peuvent ioniser et exciter les molécules de l'azote à l'état fondamental (le niveau B²Σ_u⁺ de N₂⁺ faut 18.8 eV (cf. **Tableau III**, **Annexe 1**). Par contre, les collisions des Ar^m avec N₂ résultent en une excitation de N₂(X) sur l'état supérieure de N₂(C) selon la réaction [238-239]:



Cette réaction ne peut pas être négligeable dans les décharges d'Ar car elle contribue significativement au peuplement de l'état N₂(C). Ainsi, la température rotationnelle de cette espèce (couramment utilisée dans les dispositifs d'ondes d'ionisation guidées pour l'estimation de la température du gaz) doit être plus élevée dans l'argon que celle estimée dans le cas de l'hélium (un tel mécanisme n'existant pas pour le cas de l'He). Pour vérifier cette hypothèse, la bande rotationnelle de N₂(SPS) à 337.13 nm (cf. transition N₂(C) → N₂(B) + hf [99]) est enregistrée pour les différents mélanges réalisés avec les deux gaz. La température rotationnelle de cette sonde moléculaire est calculée à partir de la méthode d'ajustement de structures rotationnelles expérimentales (cf. **Figures 3.26(a)** et **3.26(b)** pour les mélanges d'He et d'Ar respectivement) avec les structures théoriques correspondantes. L'évolution de la température en fonction des mélanges gazeux est finalement illustrée sur la **Figure 3.26(c)**.

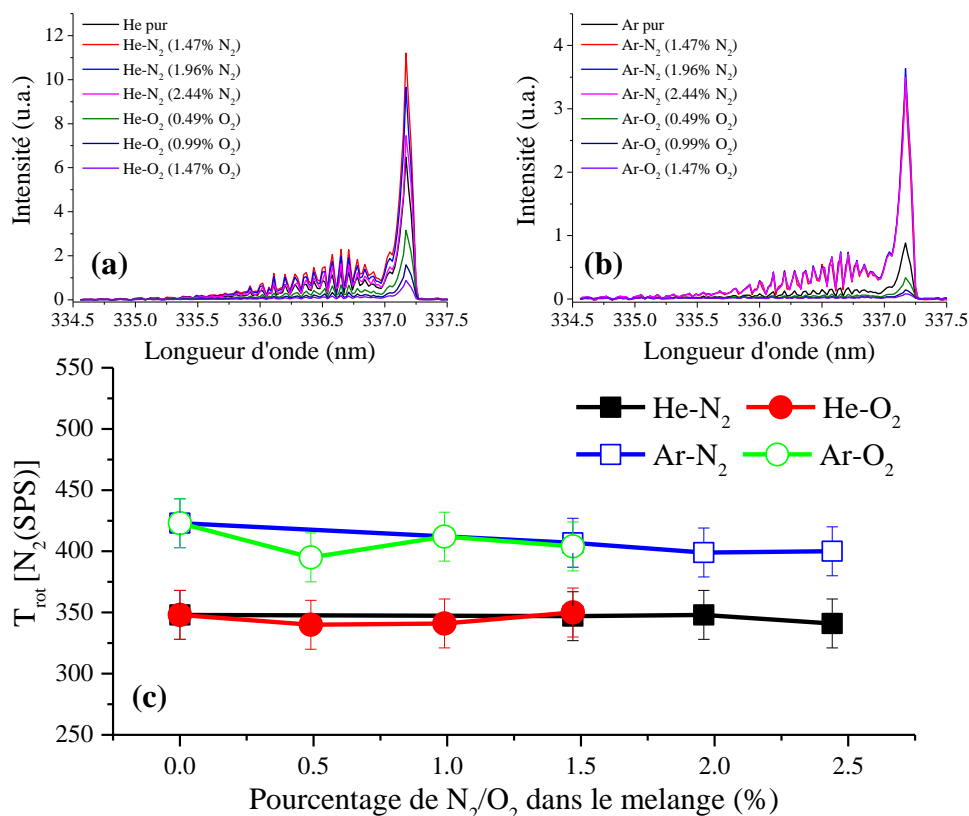


Figure 3.26. Distributions rotationnelles de $N_2(SPS)$ à 337.13 nm pour les mélanges gazeux (a) $He-N_2/O_2$ et (b) $Ar-N_2/O_2$. (c) La température rotationnelle de $N_2(SPS)$ en fonction des mélanges $He-N_2$ (couleur noir—symbole solide), $He-O_2$ (couleur rouge—symbole solide), $Ar-N_2$ (couleur bleu—symbole ouvert) et $Ar-O_2$ (couleur vert—symbole ouvert). Conditions de manip: $Q=2$ slm, $V=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=2\%$.

L'analyse de la **Figure 3.26** montre que l'addition d'azote et d'oxygène dans He et dans Ar ne modifie pas la température rotationnelle du $N_2(SPS)$. En effet, elle est à peu près constante et vaut ~ 350 K dans les mélanges $He-N_2/O_2$ (cf. couleurs noir/rouge—symboles solides, **Figure 3.26(c)**) et ~ 400 K dans les mélanges $Ar-N_2/O_2$ (cf. couleurs bleu/vert—symboles ouverts, **Figure 3.26(c)**). L'hypothèse d'une température rotationnelle de $N_2(SPS)$ plus élevée dans les mélanges d'Ar (cf. réaction (3.16)) est donc justifiée. L'inégalité observée sur T_{rot} entre les deux gaz vecteurs est peut-être due aux différents mécanismes de l'excitation de $N_2(X)$ sur l'état $N_2(C)$. Cette différence entre les deux gaz a également été observée par Seo *et al.* [240] mais a été attribué aux différentes conductivités thermiques des deux gaz. Cependant, mis à part les réactions communes aux deux gaz (cf. l'impact électronique et l'excitation par le Pooling de métastables $N_2(A)$), la réaction (3.16) est valable seulement dans les mélanges d'Ar générant des états $N_2(C)$ excités avec de larges niveaux rotationnels (cf. une température rotationnelle plus élevée par rapport à celle obtenue dans le cas de He). La contribution de ce

mécanisme est par ailleurs soulignée dans différents rapports réalisés à partir de systèmes similaires [241-242].

Dans la **section 3.3** suivante, nous allons examiner l'influence du type de diélectrique utilisé sur les caractéristiques des ondes d'ionisation guidées, et ceci dans le cas de He, Ar et de leurs mélanges avec N₂ et O₂. Cette étude sera effectuée à l'aide du réacteur R2 pour lequel le tube céramique en alumine a été remplacé par un tube en quartz.

3.3 Deuxième réacteur étudié (R2): diélectrique en quartz

Le comportement électrique, optique et thermique des ondes d'ionisation générées avec le réacteur R1 (diélectrique en alumine) dans l'hélium, l'argon et ces mélanges avec l'azote et l'oxygène a été étudié au paragraphe précédent : **Section 3.2**. Dans cette section nous allons caractériser les ondes d'ionisation produites avec le réacteur R2 (diélectrique en quartz) et conservons les mêmes gaz vecteurs avec les mêmes compositions. Ce réacteur offre de plus l'avantage d'être transparent à la lumière visible et aux UV, ce qui permet de caractériser les ondes d'ionisation produites dans le tube diélectrique (cf. **Figure 3.27**). Ce faisant il est possible d'établir une comparaison entre la chimie générée à l'intérieur et celle à l'extérieur du tube. Par ailleurs, l'influence de l'air atmosphérique sur la production des espèces (ré)actives peut ainsi être estimée comme il sera montré dans la **Section 3.3.2**. Nous vérifierons si le changement du diélectrique conduit à des caractéristiques différentes des ondes d'ionisation. Comparativement avec le réacteur R1, des études paramétriques supplémentaires (microscopiques et macroscopiques) seront effectuées ci-après (cf. **Section 3.3.1**).

3.3.1 Influence de paramètres du système sur les caractéristiques macroscopiques et microscopiques des ondes d'ionisation guidées générées dans He pur

A. Caractéristiques macroscopiques

Tout d'abord, les caractéristiques macroscopiques des ondes d'ionisation sont analysées en fonction des paramètres expérimentaux déjà présentés: Q , V_p , f et r_c . La **Figure 3.27** présente des photographies haute résolution d'ondes d'ionisation produites avec le réacteur R2 pour différentes valeurs des paramètres du système. De manière identique avec le réacteur R1 (cf. **Figure 3.1**), et pour toutes les conditions, une plume de plasma reproductible, stable et bien développée est

obtenue. L'intensité de la plume (observable par la couleur plus vive des plasmas obtenus) dépend fortement de la tension (cf. **Figure 3.27(a)**) et de la fréquence (cf. **Figure 3.27(c)**) tandis que le débit (cf. **Figure 3.27(b)**) et le rapport cyclique (cf. **Figure 3.27(d)**) n'imposent pas de changement important. Ces résultats seront vérifiés plus tard par spectroscopie (SEO).

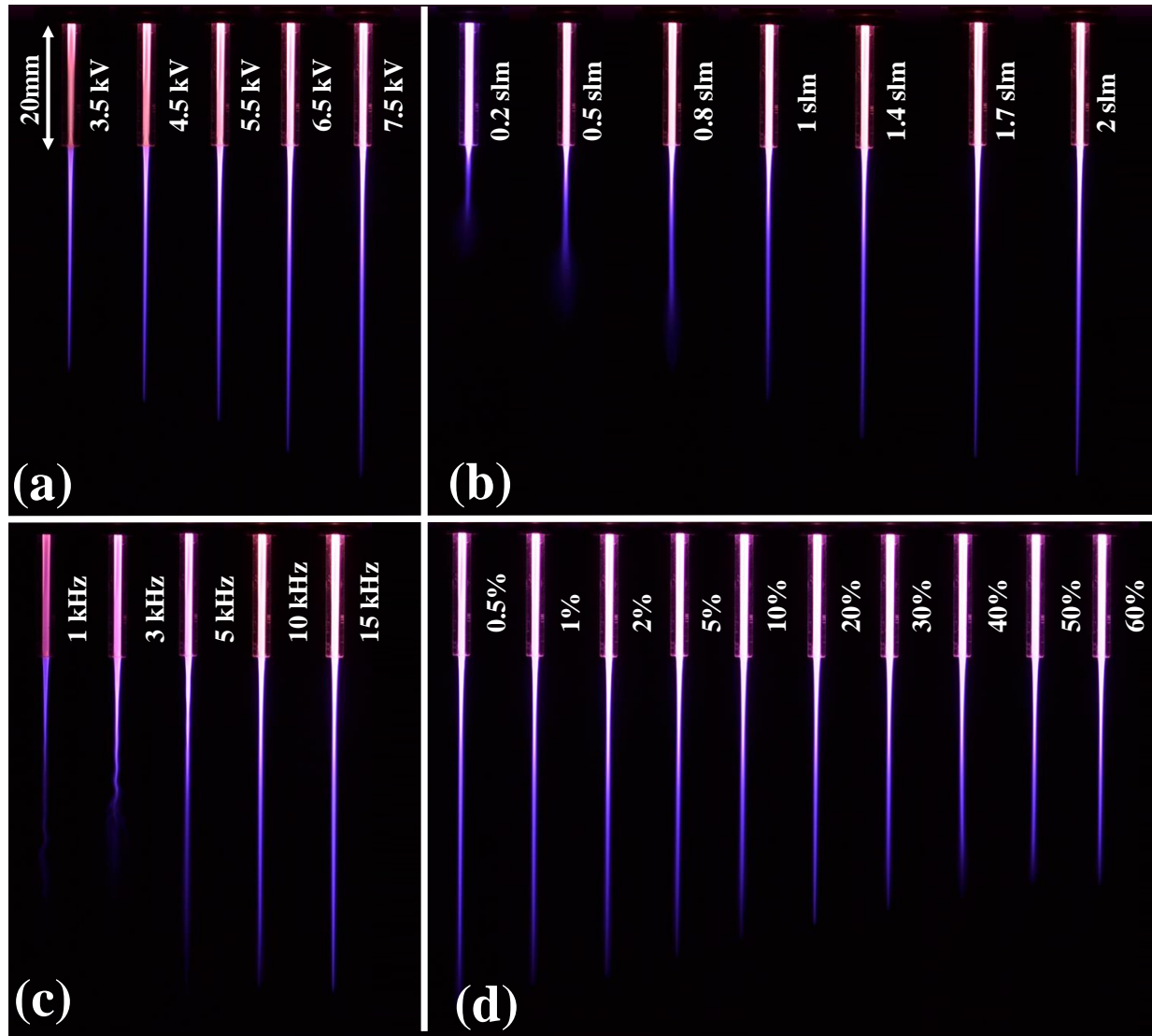


Figure 3.27. *Modification de l'aspect visuel des ondes d'ionisation générées en He pur (ISO: 100, $f/5.6$, 2s) en fonction des paramètres du système: a) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) débit du gaz ($V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz).*

En ce qui concerne la longueur de propagation des ondes d'ionisation, tous les paramètres expérimentaux semble l'affecter, au contraire de ce qui avait été observé avec le réacteur R1. Les

observations de la **Figure 3.27** sont confirmées par les résultats de la **Figure 3.28** où la longueur de propagation est mesurée à l'aide d'un PMT (cf. **Figure 2.6**). Une valeur maximale de $L \approx 50$ mm (cf. ~ 5 mm plus grande que celle obtenue avec le réacteur R1) est clairement obtenue pour $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=5-15$ kHz et $r_c=0.5-2\%$. Cette longueur augmente en fonction du débit, de la tension et de la fréquence (avec un saut important entre 3 et 5 kHz) mais elle diminue avec l'augmentation du rapport cyclique.

En examinant la diffusion des plumes du plasma générées avec le réacteur R1, il apparaît ici que pour cette configuration elle est pratiquement négligeable. Un écoulement bien laminaire est obtenu presque pour tous les paramètres. Par contre, le même effet turbulent, précédemment observée avec R1 pour de faibles fréquences (cf. **Figure 3.1**), est toujours présent entre $f=1-3$ kHz. Ceci implique et confirme que, indépendamment du type de diélectrique, les faibles fréquences jouent un rôle sur le comportement hydrodynamique des ondes d'ionisation.

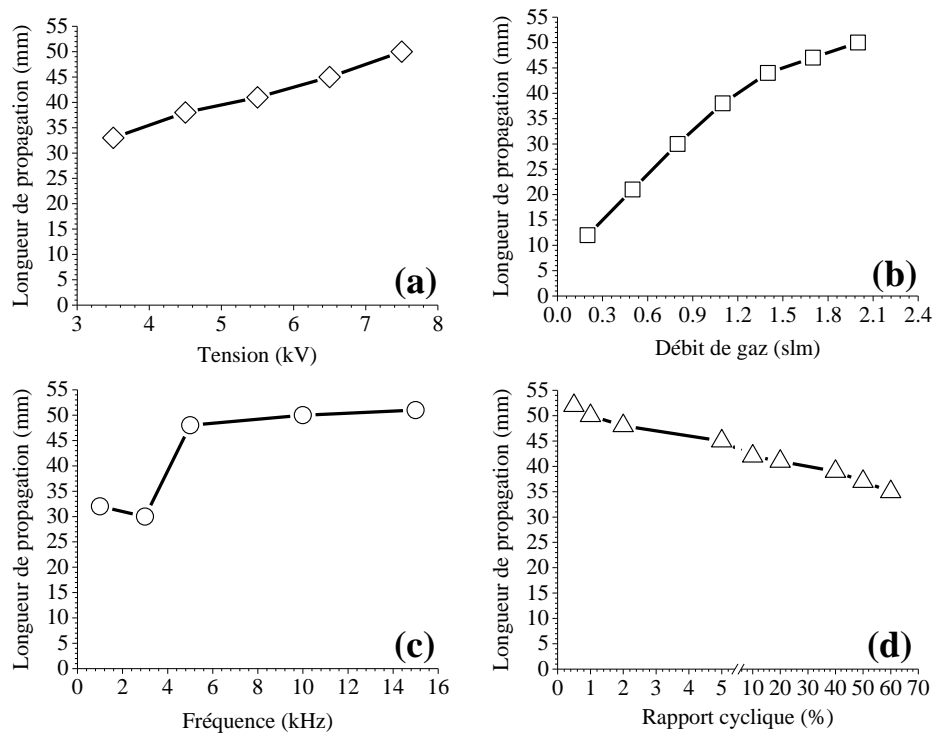


Figure 3.28. Longueur de propagation des ondes d'ionisation générées dans He pur mesurée avec un PMT en fonction de paramètres du système: a) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$) b) débit du gaz ($V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$) c) fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.3$ kV, $f=10$ kHz).

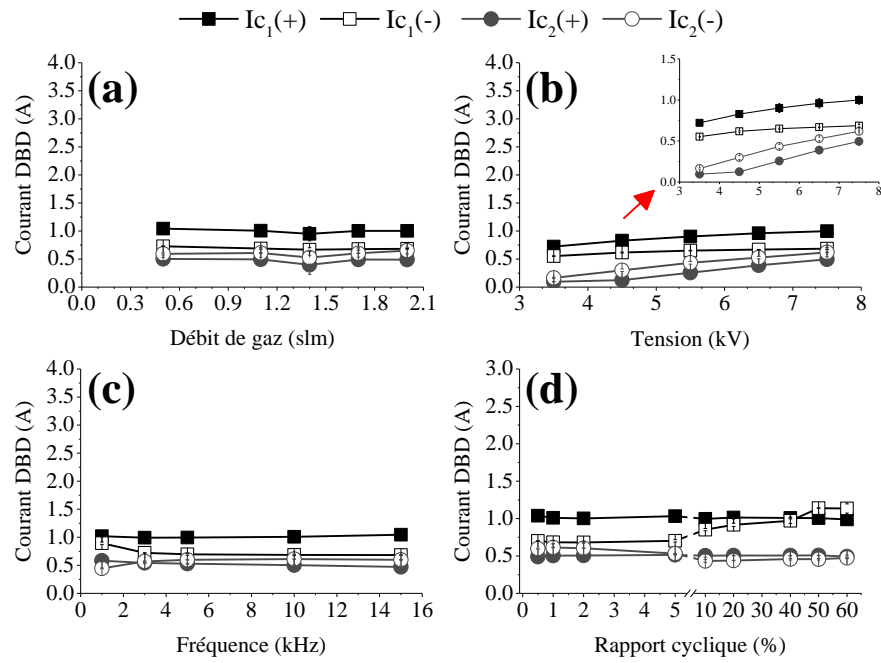


Figure 3.29. Variation du courant total en fonction de paramètres du système: a) débit ($V=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$) b) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$) c) fréquence ($Q=2$ slm, $V=7.5$ kV, $r_c=1\%$) d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V=7.5$ kV, $f=10$ kHz). Les quantités $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ et $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$ correspondent aux deux premiers pics du courant pendant le front de montée et de descente de la tension respectivement. Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manipulations.

Sur la **Figure 3.29**, nous examinons la variation des quantités de courant total du circuit (cf. **Figure 3.3**) en fonction de paramètres du système. L'allure des signaux de la tension et du courant total est similaire avec celle des signaux de la **Figure 3.3** et ne sont pas représentés ici. Les valeurs $I_{c1}(+)/I_{c2}(+)$ et $I_{c1}(-)/I_{c2}(-)$ sont seulement affectées par la croissance de la tension suivant une augmentation continue (cf. **Figure 3.29(b)**). Encore une fois, nous clarifions que ces valeurs correspondent au courant total du circuit, c'est-à-dire, le courant de déplacement (décharge DBD sans la présence des ondes d'ionisation) avec le courant de conduction plus faible (attribué aux ondes d'ionisation) superposé sur le premier. La comparaison des deux réacteurs montre que les valeurs de courant mesurées pour le réacteur R1 (diélectrique en alumine) sont presque 2 fois plus larges que leurs correspondantes obtenues pour le réacteur R2 (diélectrique en quartz). Etant donné que tous les autres composants des deux réacteurs sont les mêmes, cette différence est attribuée aux différentes permittivités des deux matériaux diélectriques ($\epsilon_{r_alumine}=9.1$ et $\epsilon_{r_quartz}=4.2$) imposant un changement sur la capacité de la DBD et par conséquent sur le courant total mesuré.

Pour compléter la comparaison macroscopique entre les réacteurs R1 et R2, l'influence des paramètres sur la lumière totale émise est également examinée dans le cas du réacteur R2 à l'aide d'un PMT. Les signaux du PMT ne sont pas représentés ici car une tendance similaire à celle obtenue avec le réacteur R1 (cf. **Figure 3.5**) est observée. Brièvement, la tension représente le paramètre principal contrôlant le démarrage des impulsions du PMT tandis que le rôle des autres paramètres est moins significatif. Encore une fois, les paramètres $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz et $r_c=0.5-2\%$ apparaissent optimales pour un développement rapide des ondes d'ionisation. Cette observation est vérifiée ici en examinant en détail les caractéristiques optiques du plasma en fonction des paramètres.

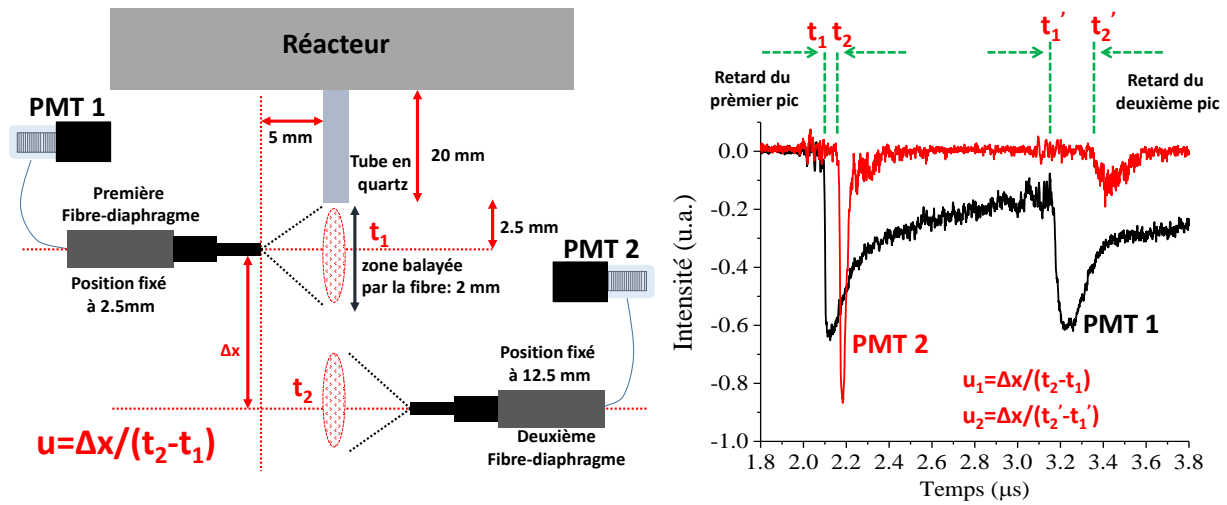


Figure 3.30. Méthode de calcul de la vitesse moyenne de propagation des ondes d'ionisation en utilisant deux PMTs. Le dispositif expérimental est schématisé à gauche de l'image. Les signaux électriques correspondant à chaque PMT sont montrés à droite de l'image. Une zone de 2 mm est scannée par chaque fibre optique. Conditions de manip: $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$.

Avant tout, nous allons étudier la vitesse de propagation des ondes d'ionisation générées pendant la montée et la chute de la tension. La méthode de calcul de la vitesse est représentée sur la **Figure 3.30**. En bref, pour analyser la lumière totale des ondes d'ionisation, deux PMTs sont installés le long de l'axe de propagation (cf. partie gauche de la **Figure 3.30**) à des distances fixes par rapport à l'orifice du tube diélectrique: le PMT 1 est placé à une distance $x=2.5$ mm et le PMT 2 à $x=12.5$ mm, c'est-à-dire, un espace constant de $\Delta x=10$ mm. Pour éviter le chevauchement spatial entre les deux zones scannées, des diaphragmes spécifiques (cf. **Figure 2.7**) ont été adaptés devant chaque fibre optique. Ainsi, la zone balayée par la fibre est égale à 2 mm. Ensuite, le signal

électrique généré par chaque PMT, est enregistré avec l'oscilloscope (cf. **Figure 2.6**) pour différentes valeurs des paramètres expérimentaux. De cette façon, le déphasage (cf. Δt) entre les deux signaux lumineux est estimé pour les décharges générées pendant la montée (cf. $\Delta t = t_2 - t_1$) et la chute (cf. $\Delta t = t'_2 - t'_1$) de la tension. La vitesse moyenne de propagation des ondes d'ionisation peut alors être estimée à partir des équations sur la **Figure 3.30** (cf. $u_1 = \frac{\Delta x}{(t_2 - t_1)}$ pour la montée,

et, $u_2 = \frac{\Delta x}{(t'_2 - t'_1)}$ pour la chute de la tension).

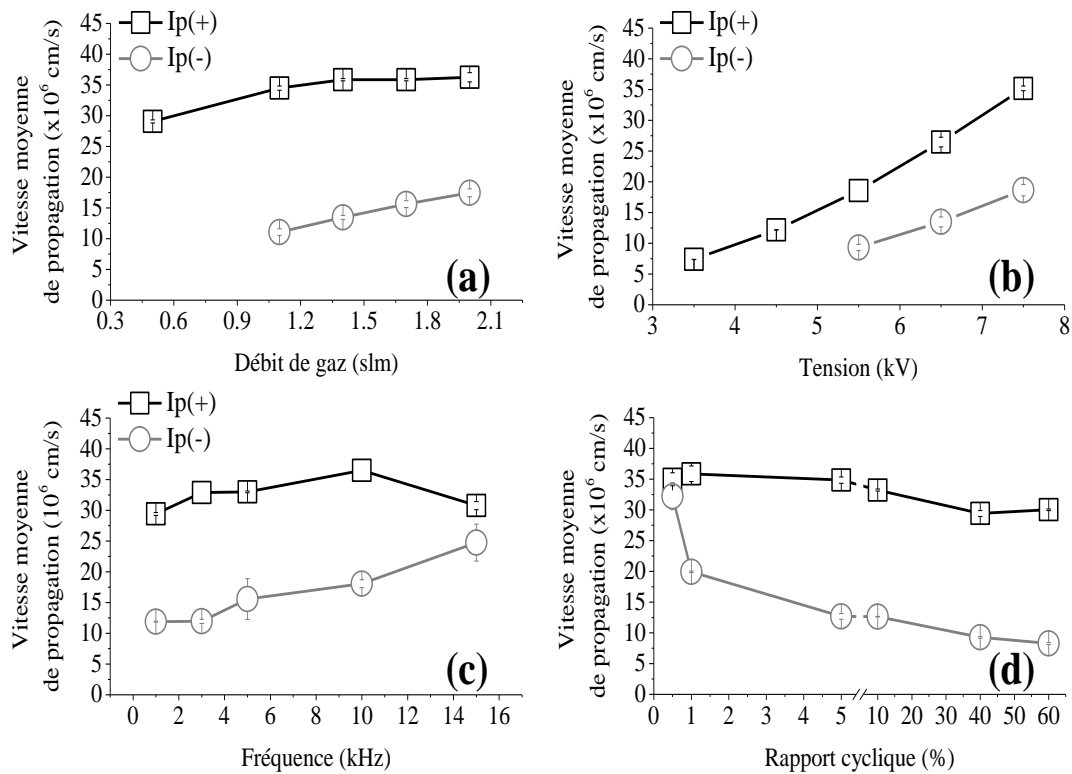


Figure 3.31. Variation de la vitesse de propagation des ondes d'ionisation en fonction des paramètres du système: a) débit ($V_p=7.5 \text{ kV}$, $f=10 \text{ kHz}$, $r_c=1\%$), b) tension ($Q=2 \text{ slm}$, $f=10 \text{ kHz}$, $r_c=1\%$), c) fréquence ($Q=2 \text{ slm}$, $V_p=7.5 \text{ kV}$, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2 \text{ slm}$, $V_p=7.5 \text{ kV}$, $f=10 \text{ kHz}$). Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manip.

La variation de la vitesse moyenne des ondes d'ionisation en fonction de Q , V_p , f et r_c , est ainsi illustrée sur la **Figure 3.31**. Concernant la sélection de la fenêtre optimale de fonctionnement

du réacteur, les résultats des **Figures 3.26-3.27** sont maintenant confirmés par les variations observées sur cette figure. On peut constater en effet que la vitesse varie dans la gamme de $(5-40) \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$. La comparaison de ces valeurs avec différentes vitesses rapportées dans la bibliographie pour des ondes d'ionisation guidées ("balles de plasma") [48-50,55,56,58,59,65,66,117] montre qu'elles sont très proches. On constate par ailleurs que les vitesses u_1 et u_2 ne sont pas égales, ce qui pourrait s'expliquer par la dissymétrie géométrique des électrodes induisant des déplacements de charge différents suivant les polarités appliquées.

Concernant l'impact des paramètres du système sur les vitesses u_1 et u_2 , on constate une augmentation de ces dernières en fonction du débit du gaz (cf. **Figure 3.31(a)**), de la tension (cf. **Figure 3.31(b)**) et de la fréquence (cf. **Figure 3.31(c)**). Par contre, une diminution est observée en fonction du rapport cyclique (cf. **Figure 3.31(d)**). Plus spécifiquement, quand le débit augmente, plusieurs espèces excitées et spécialement des métastables de l'He sont générés. Ces particules jouent un rôle capital sur les caractéristiques spatiotemporelles des ondes d'ionisation [95,99,107,108,110]. La même tendance en fonction du débit a été observée par Kim *et al.* [59] sans donner une explication claire. En outre, la croissance de la tension induit une élévation sur la magnitude du champ électrique extérieure exerçant une force élevée sur la tête chargée de l'onde d'ionisation conduisant à une vitesse de propagation plus élevée [117]. Par conséquent, l'énergie fournie dans le réacteur augmente tandis que les processus d'ionisation et d'excitation des espèces doivent être renforcés. Des variations similaires en fonction de la tension ont d'ailleurs été publiées dans la bibliographie [50,59,66,69,117]. Concernant l'augmentation de la fréquence, ceci implique un accroissement du taux de répétition de la tension. Ainsi, le délai entre des ondes d'ionisation successives diminue [65] tandis que les concentrations des espèces réactives augmentent rapidement avant la formation de la prochaine onde d'ionisation ce qui affecte la décharge suivante. Ces observations sont en bon accord avec les travaux réalisés par Walsh *et al.* [117] dans la même gamme de valeurs montrant que la vitesse de propagation des ondes d'ionisation accroit en fonction de la fréquence. De plus, cette modification a été accompagnée d'une augmentation sur la longueur de propagation ce qui est confirmé dans notre cas par les résultats des **Figures 3.27-3.28**. Il est possible de proposer que l'augmentation de la fréquence augmente le nombre d'événements : plus de décharges apparaissent dans le même temps, plus électrons initiaux sont alors disponibles pour les avalanches futures ce qui conduit à une accélération du processus de propagation [117]. Cependant, des travaux peuvent être trouvés pour lesquels une petite influence de la fréquence a été enregistrée [82]. Le dernier paramètre est la largeur d'impulsion de la tension (cf. rapport

cyclique). Les très faibles valeurs de cette durée sont en général optimales pour la formation des ondes d'ionisation conduisant à une augmentation sur la vitesse de propagation [59,82], sur l'énergie déposée dans le plasma et sur la longueur de propagation associée [57,66,82]. Dans notre cas, l'amélioration de la vitesse est observée pour un rapport cyclique de 0.5% (cf. largeur d'impulsion: 500 ns) (cf. **Figure 3.31(d)**), ceci est également confirmé sur les **Figures 3.27(d)** et **3.28(d)** où une longue propagation est enregistrée pour les faibles rapports cycliques. Une diminution du rapport cyclique, induit un temps plus court entre la première et la deuxième décharge et par conséquent une fréquence d'excitation plus élevée [59].

B. Caractéristiques microscopiques

La spectroscopie d'émission optique est maintenant employée pour déterminer l'influence des paramètres du système sur les aspects microscopiques des ondes d'ionisation. Pour vérifier si les modifications macroscopiques constatées précédemment sont reflétées au sein des ondes d'ionisation, des espèces (ré)actives déterminantes pour leur comportement optique, sont observées. Ensuite, l'influence de l'air atmosphérique sur les caractéristiques optiques des ondes d'ionisation, sera évaluée à l'aide de la SEO spatialement résolue.

Tout d'abord, plusieurs bandes vibrationnelles de $\text{NO}_\gamma(\text{A}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Pi)$ sont observables pour diverses conditions. Leur évolution en fonction des paramètres représentatifs est illustrée sur la **Figure 3.32**. Plus spécifiquement, la modification la plus importante est imposée par la tension puis par la fréquence, correspondant à une augmentation continue sur l'intensité de NO_γ . Concernant le débit, la bande de NO_γ croît jusqu'à $Q=1$ slm et diminue progressivement pour de plus grandes valeurs (cf. $Q>1$ slm). Enfin, pour le cas du rapport cyclique, les intensités maximales sont obtenues pour les valeurs $r_c=1-5\%$. Ensuite elles décroissent pour $r_c=10\%$ et restent constantes pour de plus larges valeurs (cf. $r_c>10\%$).

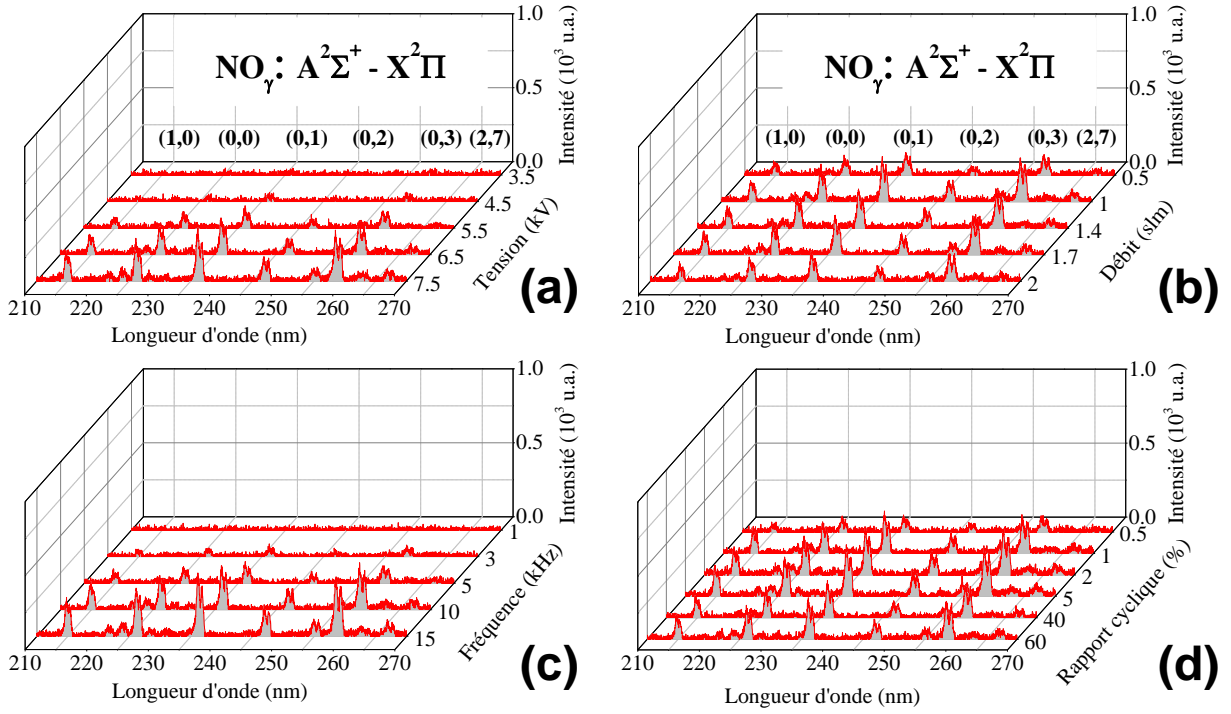


Figure 3.32. Identification de différentes bandes vibrationnelles de NO_γ émettant dans la région 210-270 nm et leur évolution en fonction a) de la tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) du débit ($V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) de la fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $r_c=1\%$) et d) du rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz). Les spectres présentés sont des valeurs moyennées correspondant en deux séries de manips. Une zone de 5 mm à partir de l'orifice du tube est scannée par la fibre optique.

L'impact des paramètres sur la production des espèces dominantes peut être étudié à partir de la **Figure 3.33**. Des tendances similaires de celles obtenues pour le NO_γ sont observées, la tension et la fréquence jouant le rôle le plus important.

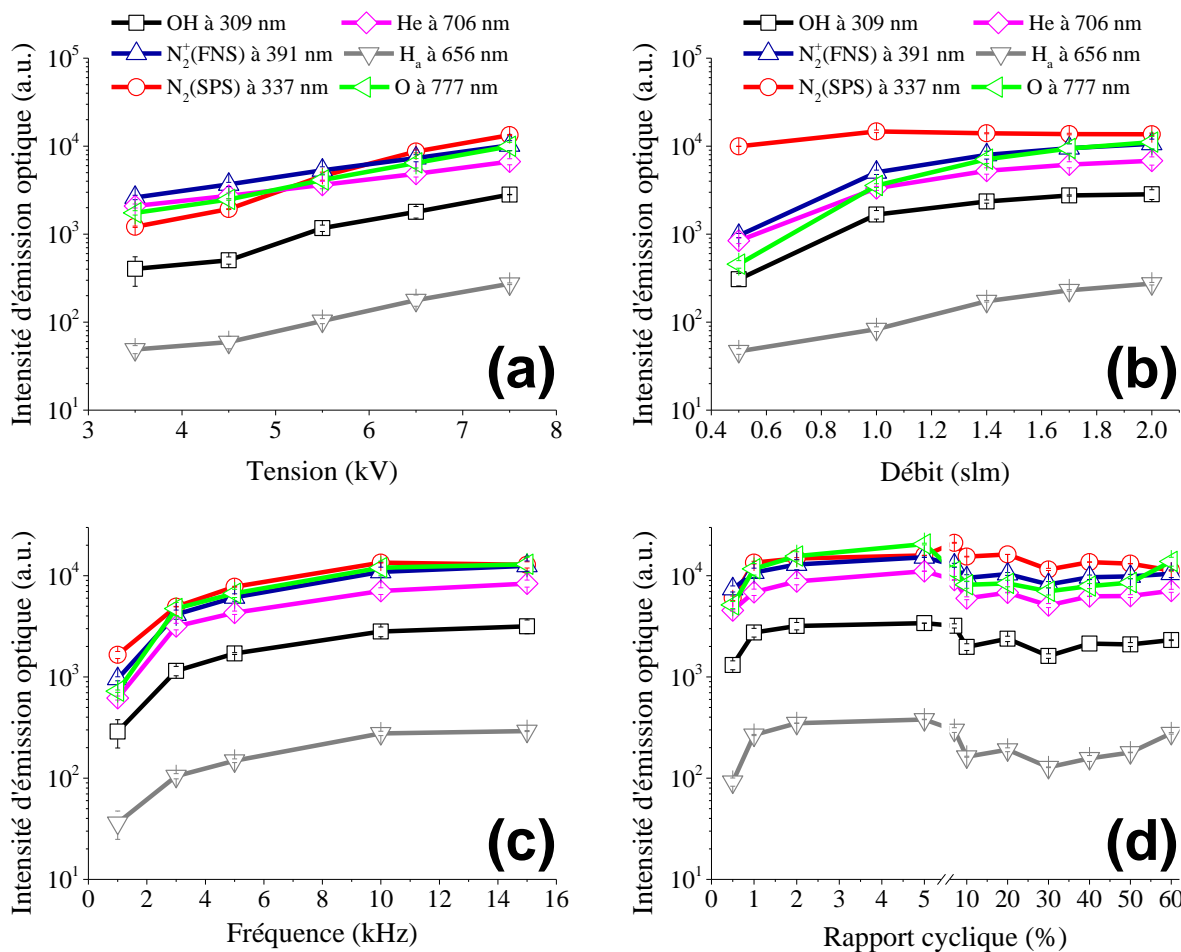


Figure 3.33. Variation des espèces émissives dominantes en fonction de paramètres du système: a) tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) débit ($V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $r_c=1\%$) et d) rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz). Les points expérimentaux correspondent en deux séries de manips. Une zone de 5 mm à partir de l'orifice de tube est scannée par la fibre optique.

En outre, le $N_2(\text{FPS})$ représente une autre transition jouant un rôle sérieux sur la chimie des ondes d'ionisation via la population des espèces métastables $N_2(A)$ (cf. **Section 3.2.3**). Pour cette raison, deux bandes représentatives de $N_2(\text{FPS})$ sont examinées sur la **Figure 3.34** en fonction des paramètres expérimentaux. En comparant cette figure avec les **Figures 3.32-3.33**, le comportement identique est de nouveau obtenu. Nous voyons que les hypothèses précédentes concernant l'amélioration de la vitesse et de la chimie des ondes d'ionisation en fonction de paramètres comme la tension et la fréquence (cf. **Figure 3.31**), sont maintenant confirmées par les études spectroscopiques.

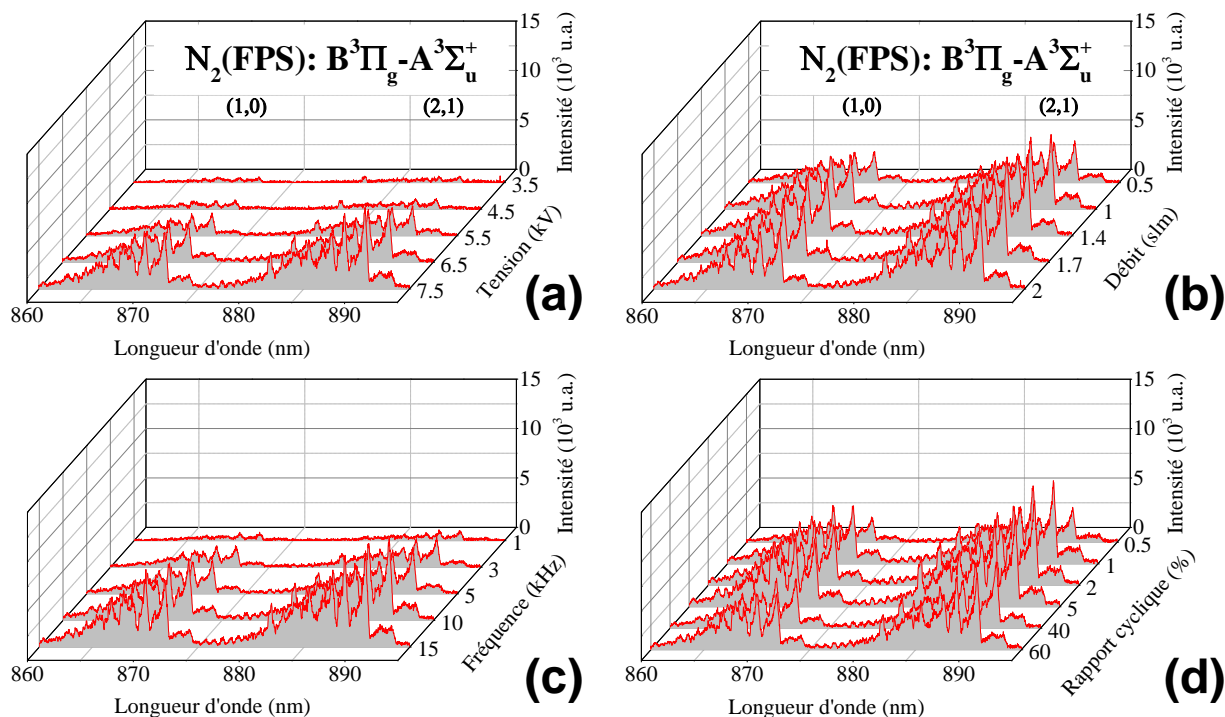


Figure 3.34. Bandes vibrationnelles représentatives de $N_2(\text{FPS})$ émettant dans la région 860-900 nm et leur évolution en fonction a) de la tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) du débit ($V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) de la fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $r_c=1\%$) et d) du rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz). Les spectres représentent de valeurs moyennées correspondant en deux séries de manip. Une zone de 5 mm à partir de l'orifice de tube est scannée par la fibre optique.

Les températures mises en jeu sont capitales pour la caractérisation des ondes d'ionisation. Une étude de l'influence des paramètres du système sur la température rotationnelle (T_{rot}) et vibrationnelle (T_v) d'espèces sondes fait donc l'objet de ce qui suit. Comme il a été indiqué au Chapitre 1 (cf. **Section 1.3**), la température rotationnelle offre une bonne approximation de la température du gaz tandis que l'énergie vibrationnelle détermine la plupart des réactions chimiques. Ainsi, nous allons vérifier la biocompatibilité en termes thermique et réactif des ondes d'ionisation générées avec le réacteur R2.

Trois molécules sondes sont considérées pour le calcul de la température rotationnelle : OH à 309 nm (cf. **Figure 3.35(a)**), $N_2(\text{SPS})$ à 337.13 nm (cf. **Figure 3.35(b)**) et $N_2^+(\text{FNS})$ à 391.44 nm (cf. **Figure 3.35(c)**). T_{rot} est estimée en ajustant les spectres expérimentaux avec les spectres simulés (cf. **Figure 3.35**, couleur rouge) (cf. **Figure 3.35**, couleur noire) à l'aide d'un logiciel

développé sous MatlabTM d'après les travaux de Cardoso *et al.* [114]. La température vibrationnelle T_v est estimée à partir de l'analyse du $N_2(\text{SPS})$ dans la région spectrale 368-382 nm ($\Delta v = -2$) (cf. **Figure 3.35(d)**). Pour réaliser le calcul de T_v , nous supposons que la population sur le niveau de vibration $C^3\Pi_u$ obéit à une distribution de Boltzmann comme il est suggéré dans la bibliographie [48,81,94,243-244]. Ainsi, l'intensité d'émission des transitions entre le niveau supérieure $C^3\Pi_u(v')$ et le niveau inférieure $B^3\Pi_g(v'')$ est donnée par l'équation suivante [244]:

$$I_{v''}^{v'} = N_0 \exp \left[\frac{-hcG(v')}{kT_v} \right] f_{v''}^{v'} A_{v''}^{v'} \quad (3.17)$$

où h et k représentent les constantes de Planck et de Boltzmann respectivement, c représente la vitesse de la lumière en cm s^{-1} , N_0 est la densité de molécules à l'état fondamental, T_v est la température vibrationnelle en Kelvin, $f_{v''}^{v'}$ est la fréquence de la transition en cm^{-1} , $A_{v''}^{v'}$ est la probabilité de l'émission spontanée d'Einstein en s^{-1} et $G(v')$ est le terme vibrationnel en cm^{-1} . Avec l'approximation d'oscillateur harmonique, $G(v')$ est donné par l'équation suivante [112]:

$$G(v') = (v' + \frac{1}{2})\omega_e \quad (3.18)$$

où ω_e est la fréquence de vibration en cm^{-1} . Les valeurs de ces quantités pour le cas du $N_2(\text{SPS})$ peuvent être trouvées dans la littérature [245-247]. On obtient alors l'équation (3.19) :

$$\ln \left(\frac{I_{v''}^{v'}}{f_{v''}^{v'} A_{v''}^{v'}} \right) = \text{const.} - \frac{1.438487}{T_{v'}} G(v') \quad (3.19)$$

En traçant $\ln \left(\frac{I_{v''}^{v'}}{f_{v''}^{v'} A_{v''}^{v'}} \right)$ en fonction du $G(v')$, une ligne droite doit être obtenue. T_v est ainsi calculée à partir de la pente de cette droite (cf. **Figure 3.35(d)**).

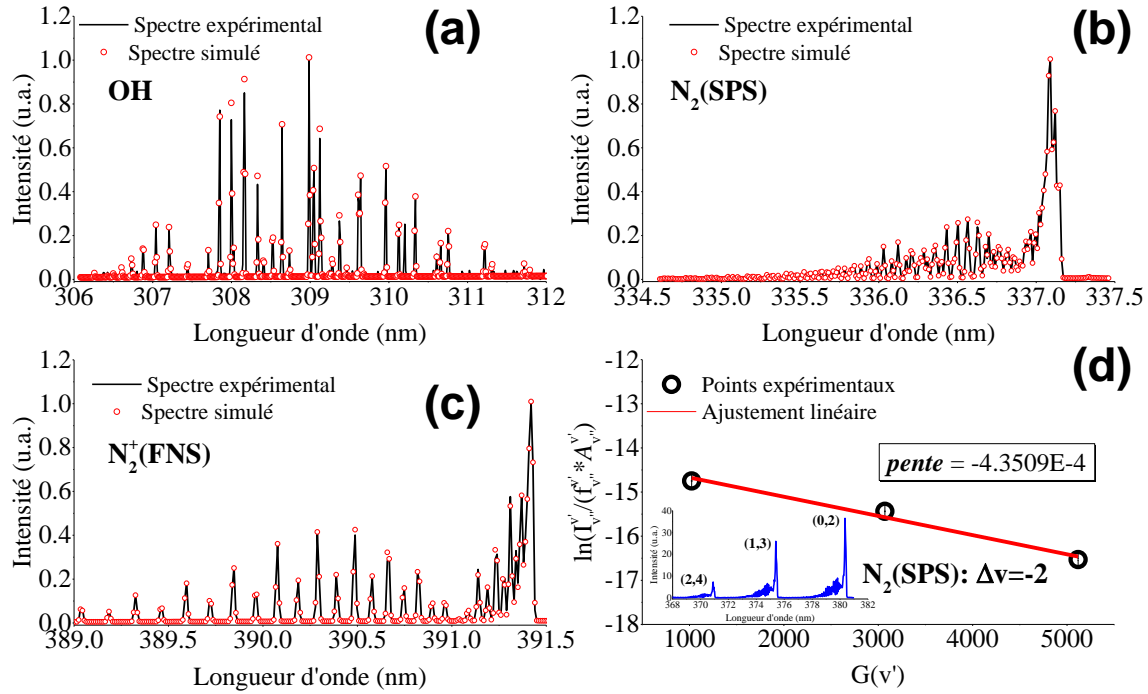


Figure 3.35. Des exemples représentatifs de méthodes de calcul de la température rotationnelle (T_{rot}) et vibrationnelle (T_v). La T_{rot} est estimé à partir de structures rotationnelles (résolution 0.01 nm) de trois espèces caractéristiques: a) OH à 309 nm, b) $N_2(SPS)$ à 337.13 nm et c) $N_2^+(FNS)$ à 391.43 nm. La T_v est estimée à partir de structures vibrationnelles (résolution 0.02 nm) du second système positif de l'azote pour la séquence vibrationnelle $\Delta v=-2$ (cf. partie (d) de l'image). Une zone de 5 mm à partir de l'orifice du tube est scannée par la fibre. Conditions de manip: $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$.

Les valeurs de T_{rot} obtenues en faisant varier les paramètres, sont reportées sur la **Figure 3.36**. Pour toutes les espèces examinées, T_{rot} varie entre 295-350 K sauf pour quelques cas de l'ion N_2^+ . Plus spécifiquement, une petite augmentation (~ 10 K) est observée avec l'augmentation de la tension et de la fréquence, et ceci pour toutes les espèces. Notons que la même tendance en fonction de la tension a été rapportée par Joh *et al.* [174] pour un système similaire fonctionnant sous une alimentation de tension sinusoïdale. Par ailleurs l'augmentation du débit induit une diminution de ~ 50 K de T_{rot} . Cette tendance a été rapportée par Janča *et al.* [39] dans le cas de plasmas atmosphériques générés avec une alimentation RF. Enfin l'augmentation du rapport cyclique n'induit aucune modification sur la température rotationnelle des espèces examinées. Il est en outre remarquable que les températures calculées pour OH et $N_2(SPS)$ sont très proches : elles varient entre 295-310 K dans la plupart des conditions. La comparaison de ces valeurs avec les

températures calculées pour le réacteur R1 (cf. **Section 3.2**) montre qu'elles sont plus faibles d'environ ~ 50 K. Le réacteur R2 présente donc un autre avantage sur le réacteur R1 : la température des ondes d'ionisation reste faible (cf. < 40 °C) dans une plus large gamme de paramètres ce qui leur confère un caractère biocompatible plus adaptable. Remarquons enfin que l'ion $N_2^+(FNS)$ présente des températures plus élevées. Cette différence est attribuée aux différents mécanismes d'excitation des espèces examinées: OH et le $N_2(SPS)$ sont plutôt générés par des collisions électroniques, tandis que l'ionisation Penning peut être une voie importante participant au peuplement des états $N_2^+(B)$ [99,100] de l'azote, comme il a été déjà discuté dans la **Section 3.2**. Il est ainsi possible que les températures calculées à partir de cette espèce ionique donnent des surestimations de la température du gaz.

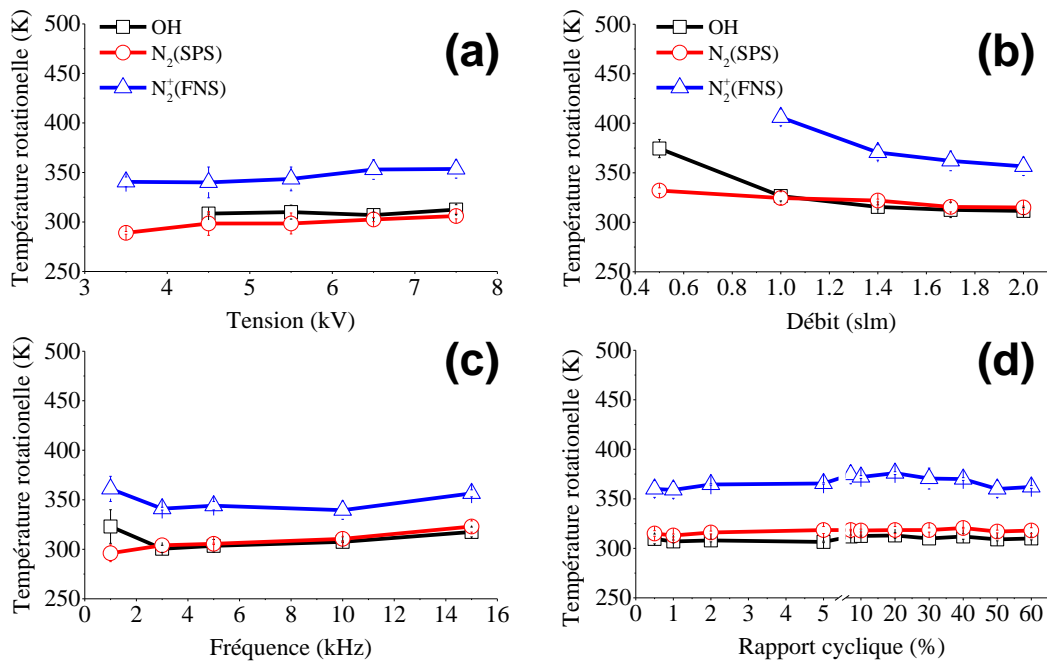


Figure 3.36. Variation de températures rotationnelles de l'OH (309 nm), de $N_2(SPS)$ (337.1 nm) et de $N_2^+(FNS)$ (391.4 nm) en fonction a) de la tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) du débit ($V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) de la fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $r_c=1\%$) et d) du rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz). Les points expérimentaux correspondent en deux séries de manips.

La variation de la température vibrationnelle en fonction des paramètres est représentée maintenant sur la **Figure 3.37**. Il est clair qu'une valeur presque constante de 3300 K est obtenue pour toutes les conditions expérimentales. En comparant ces valeurs avec celles des températures

rotationnelles mesurées précédemment, elles apparaissent beaucoup plus élevées d'un ordre de grandeur. Les ondes d'ionisation générées se trouvent donc bien en état hors-équilibre, ce qui est favorable pour assurer une réactivité chimique améliorée [94] indispensable pour des applications. Il est ici remarquable que les paramètres physiques principaux du procédé (tension, fréquence, rapport cyclique, débit) n'induit finalement aucune variation de la température vibrationnelle.

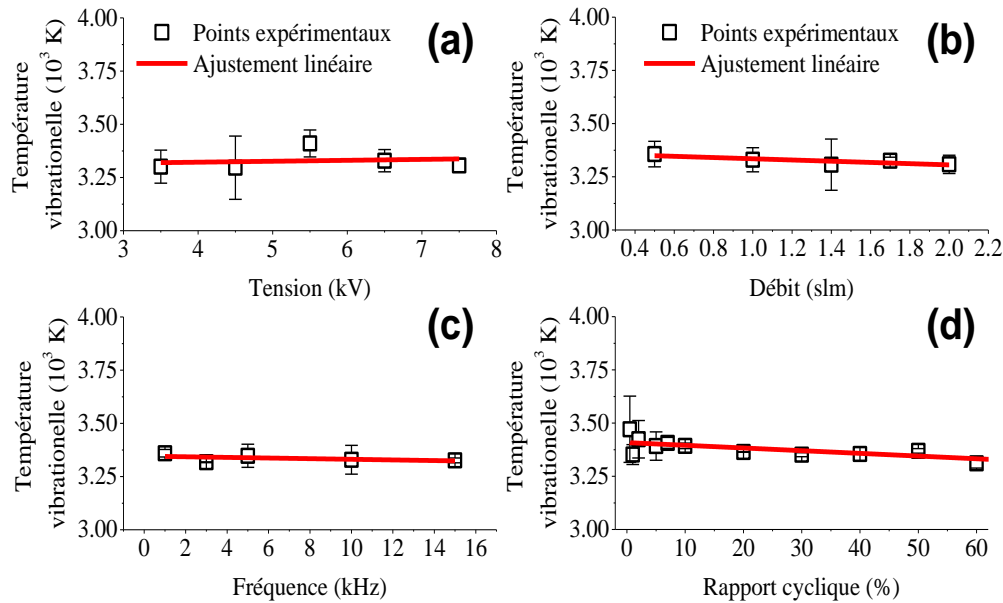


Figure 3.37. Variation de la température vibrationnelle de $N_2(SPS)$ ($\Delta v=-2$) en fonction a) de la tension ($Q=2$ slm, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), b) du débit ($V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$), c) de la fréquence ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $r_c=1\%$) et d) du rapport cyclique ($Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz). Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manipulations.

C. Influence de l'air atmosphérique sur les caractéristiques microscopiques des ondes d'ionisation guidées

Cette partie présente des études réalisées pour estimer l'influence de l'air atmosphérique sur les caractéristiques optiques des ondes d'ionisation guidées.

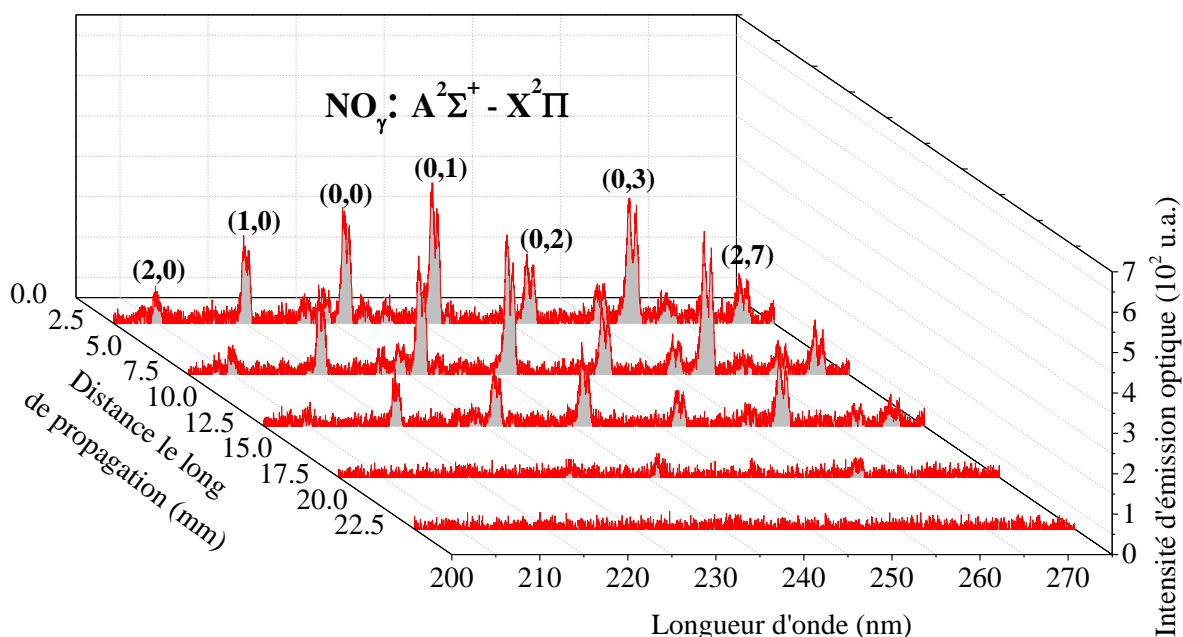


Figure 3.38. Différentes bandes vibrationnelles de NO_γ émettant dans la région 200-270 nm en fonction de la distance le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. Les spectres représentent des valeurs moyennées correspondant à deux séries de manips. Conditions: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{\text{totale}}=2$ slm.

Tout d'abord considérons le cas de NO_γ comme illustré sur la **Figure 3.38**. Plusieurs bandes vibrationnelles de NO_γ sont observées à proximité de l'orifice du tube diélectrique. Cependant leur intensité diminue rapidement en fonction de la distance le long de l'axe de propagation, jusqu'à l'extinction au-delà de 17.5 mm. La **Figure 3.39** représente également les variations des espèces dominantes en fonction de la distance le long de l'axe de propagation. Les émissions identifiées sont : OH à 309 nm, $\text{N}_2(\text{SPS})$ à 337.13 nm, $\text{N}_2^+(\text{FNS})$ à 391.44 nm, He à 587.5 et 706.5 nm, H_α à 656.3 nm et O à 777.53 nm. De manière similaire aux observations faites sur NO_γ , la production de toutes ces espèces est favorisée dans les 10 premiers mm de la propagation. Il est intéressant de noter que ces résultats sont identiques avec les tendances rapportées par Xiong *et al.* [9]. Dans notre cas, les intensités maximales de toutes les espèces sont obtenues directement à la sortie du réacteur. Bien que toutes ces émissions décroissent progressivement le long de l'axe de propagation, elles sont tout de même présentes jusqu'à une distance de ~45 mm suggérant une réactivité chimique conséquente.

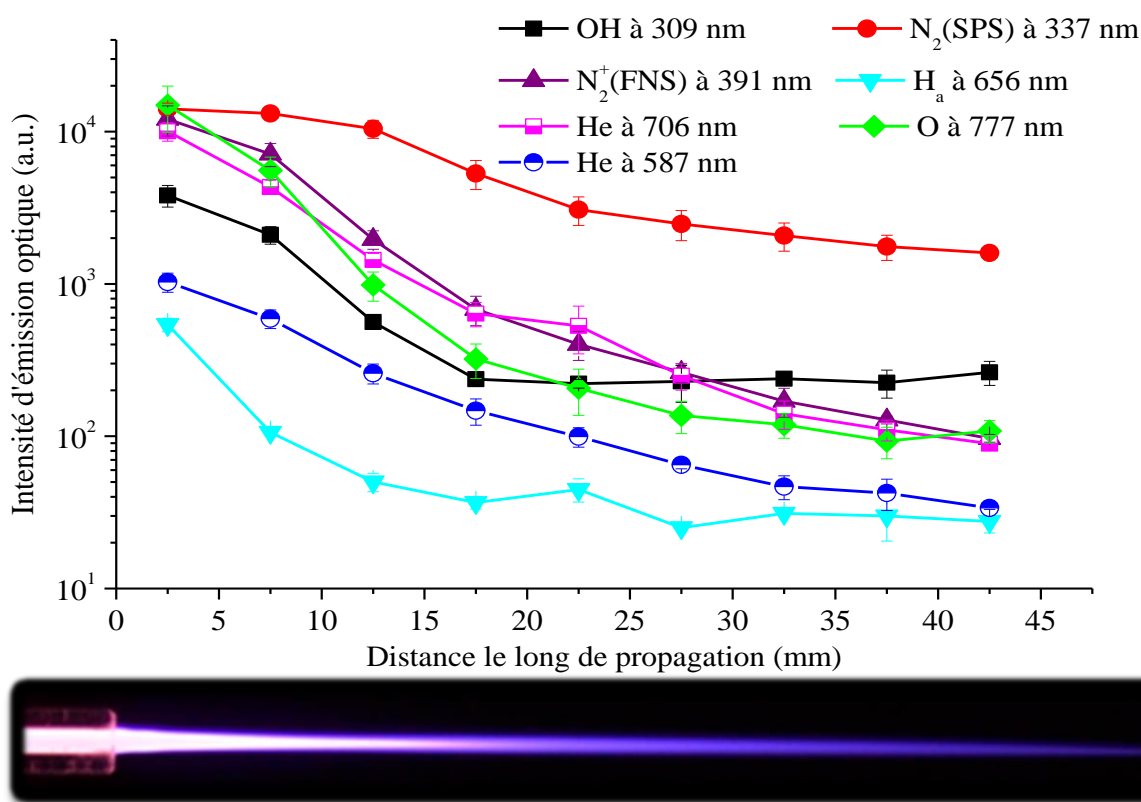


Figure 3.39. Evolution des intensités de plusieurs transitions en fonction de la distance le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation en He pur. Les points expérimentaux correspondent en deux séries de manip. Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

L'observation du N₂(FPS) est réalisée à partir de la **Figure 3.40**. Ce système d'émission moléculaire disparaît progressivement sur les 30 premiers mm de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. Toutes ces variations impliquent donc que la perturbation induite par l'air atmosphérique devient rapidement importante pour quelques espèces (cf. NO_γ et N₂(FPS)) tandis que les autres espèces (cf. OH, N₂(SPS), N₂⁺(FNS), He, H_α et O) sont maintenues sur des distances plus longues. Ainsi, dans le cadre applicatif de ces ondes d'ionisation (générées avec le réacteur R2), il est possible d'envisager que la réactivité puisse être modulée en faisant varier la longueur du plasma jusqu'à la cible. Dans tous les cas, l'intensité lumineuse de toutes les espèces est obtenue dans les 15 premiers mm de l'axe de propagation des ondes d'ionisation.

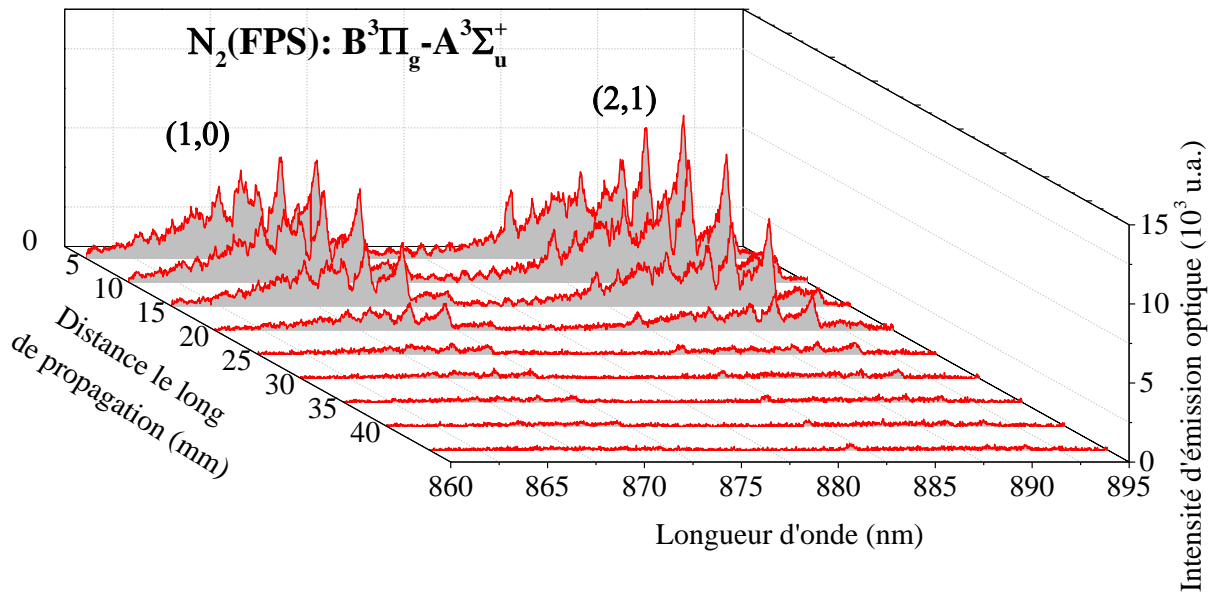


Figure 3.40. Bandes représentatives vibrationnelles de $N_2(\text{FPS})$ émettant dans la région 860-900 nm et leur évolution en fonction de la distance le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. Les spectres représentent des valeurs moyennées correspondant à deux séries de manipulations. Conditions : $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{\text{totale}}=2$ slm.

Etudions de plus la variation de la vitesse moyenne de propagation des ondes d'ionisation (générées pendant la montée et la chute de la tension) en fonction de la distance le long de l'axe de propagation (cf. **Figure 3.41**). Pour y parvenir, la méthode décrite à la **Figure 3.30** a été utilisée. On peut constater que la vitesse diminue rapidement quand la distance augmente. Pour la première décharge (celle obtenue pendant la pente positive de la tension, couleur rouge) la vitesse devient presque 4 fois plus petite (cf. de $\sim 40 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ à $\sim 10 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$) pendant les 40 premiers mm. Pour la deuxième décharge (celle obtenue pendant la pente négative de la tension, couleur noir) la vitesse devient 6 fois plus petite (cf. de $\sim 30 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ à $\sim 5 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$) pendant les 20 premiers mm. Notons que la vitesse au-delà des 20 premiers mm ne peut pas être calculée car le signal du PMT correspondant à la deuxième décharge disparaît dans ce cas. Malgré cela les valeurs des vitesses calculées sont proches de celles rapportées dans la littérature [9,48-50,55,56,58,59,65,66,117,204]. La décroissance importante de la vitesse en fonction de la distance supporte l'idée que l'air atmosphérique perturbe le canal de propagation des ondes d'ionisation. Les espèces provenant de l'air atmosphérique (cf. principalement N_2 et O_2), sont responsables de la destruction des particules émissives générées dans les ondes d'ionisation prévenant leur propagation et induisant la diminution rapide de leur vitesse.

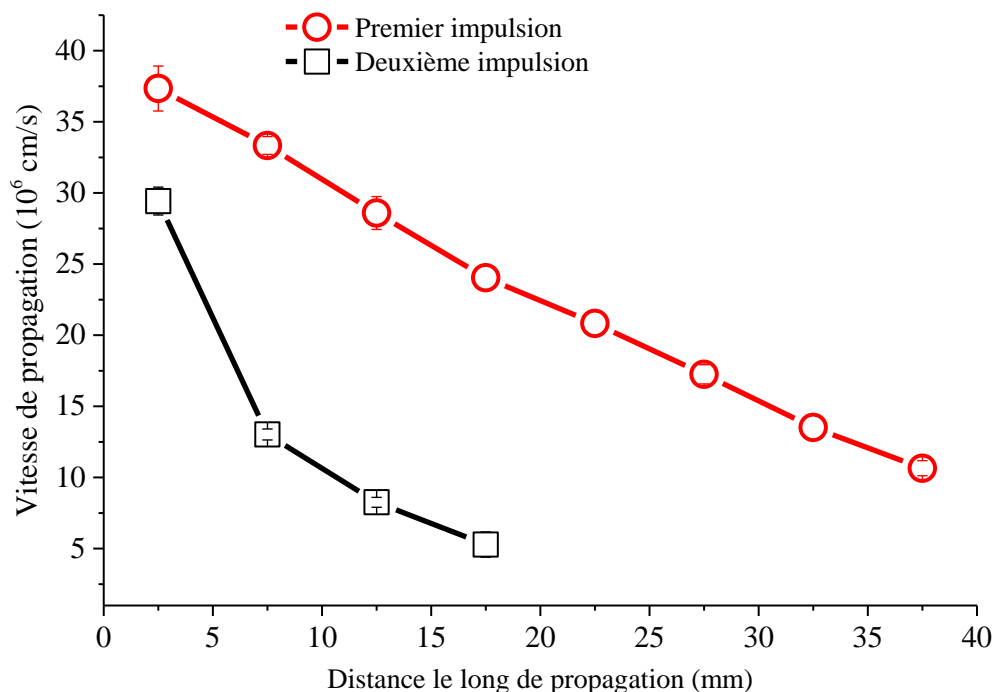


Figure 3.41. Vitesse de propagation des ondes d'ionisation guidées dans He pur en fonction de la distance le long de l'axe de propagation. Les points expérimentaux correspondent à deux séries de manipulations. Conditions : $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Pour conclure sur ce paragraphe, l'impact de la distance sur la température rotationnelle est examiné sur la **Figure 3.42(a)** à partir des structures rotationnelle d'OH à 309 nm (cf. **Figure 3.42(b)**) et de N₂(SPS) à 337.13 nm (cf. **Figure 3.42(c)**). La température de N₂(SPS) reste pratiquement constante et proche de 310 K pour toutes les distances examinées. Concernant OH, les deux premières positions (cf. **Figure 3.42(a)**) : 2.5 mm et 7.5 mm) donnent des valeurs identiques de température comme avec N₂(SPS), mais pour une distance plus grande (cf. 12.5 mm) la température augmente en raison de la faible intensité de la bande rotationnelle de OH enregistrée à cette position. Pour les plus grandes distances (cf. >12.5 mm), la température de OH ne peut donc pas être calculée. Ce problème n'existe pas pour le cas de N₂(SPS) (cf. **Figure 3.42(c)**) et une valeur fiable de T_{rot} peut être calculée. On constate alors que la température reste donc constante le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. Ces résultats sont essentiels car ils confirment d'un point de vue thermique le caractère biocompatible de ces plasmas.

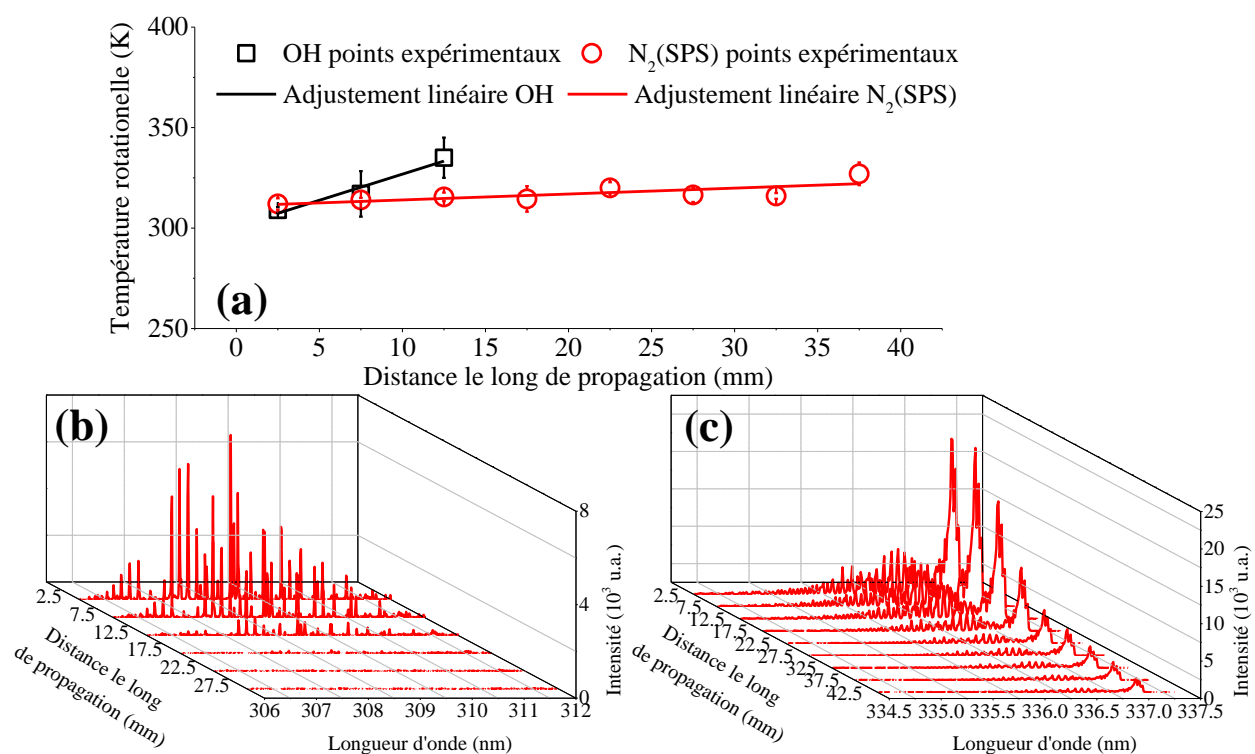


Figure 3.42. Variation des températures rotationnelles d'OH (309 nm) et de N₂(SPS) (337.1 nm) en fonction de la distance le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. Les points expérimentaux (résolution 0.01 nm) correspondent à deux séries de manip. Conditions: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Dans la section suivante, nous allons présenter des expériences optiques effectuées sur deux positions distinctes, l'intérieur et l'extérieur du réacteur R2. Les variations des caractéristiques macroscopiques et microscopiques des ondes d'ionisation seront étudiées ici en fonction d'un paramètre fondamental : la nature du gaz plasmagène. Des mélanges gazeux (He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂) seront donc utilisés pour observer les modifications induites sur la réactivité chimique des ondes d'ionisation ainsi que la température du gaz.

3.3.2 Influence de mélanges gazeux (He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂) sur les caractéristiques macroscopiques et microscopiques des ondes d'ionisation guidées

Pour de nombreux systèmes formant des ondes d'ionisation et rapportés dans la bibliographie, la réactivité chimique dépend fortement du gaz choisi [240]. Pour les gaz nobles purs, la majorité des espèces RNS et ROS est formée à l'extérieur du réacteur au cours de l'inter-diffusion entre le gaz

noble et l'air ambiant [76]. On peut par ailleurs considérer qu'une amélioration des processus physico-chimiques pourrait être atteinte si de petites quantités d'oxygène et/ou d'azote moléculaire (additifs) étaient uniformément mélangées avec le gaz noble vecteur en amont.

En effet, d'après des travaux réalisés à base d'hélium, une meilleure inactivation de bactéries a été observée lors de l'ajout dans le gaz de 0.75% d'O₂ [80]. De plus, le processus d'inactivation bactérienne a été amélioré significativement pour He-O₂ en comparaison avec des plasmas à base de He-N₂ [83]. Le taux d'apoptose de cellules humaines cancéreuses a été par ailleurs amélioré avec addition d'oxygène [103]. En outre, il a été observé que la production d'UV et d'oxygène atomique (777.53 nm) a été optimisée pour 1% et 0.1% d'O₂ dans He respectivement, la concentration d'ozone (O₃) a été augmentée avec l'introduction d'O₂ [34]. Dans un autre exemple [72] il a été trouvé que l'émission totale du plasma générée en He-O₂ est maximisée pour 0.5% d'O₂ rajouté.

Concernant le cas de l'argon, de meilleurs niveaux de décontamination de bactéries ont été obtenus en ajoutant une petite quantité d'O₂ dans l'argon [91], bien que les auteurs aient observé une destruction significative sur la plume visible du plasma. Dans un autre rapport [102], un mélange optimal de Ar-N₂ (cf. 2.5-3% de N₂ dans l'Ar) a été utilisé pour l'excitation de l'azote moléculaire.

D'après ces résultats, on peut donc supposer qu'en réalisant des mélanges gazeux, la quantité d'agents réactifs peut croître. D'importants travaux numériques [248] et expérimentaux [249] ont été publiés pour l'évaluation de la densité des espèces réactives. Des études supplémentaires sont toutefois nécessaires pour comprendre complètement les mécanismes impliqués et atteindre les densités/doses des espèces comme les RNS et ROS utilisés pour les applications biomédicales. Notons que dans de nombreuses publications sur les bioprocédés plasma, le pourcentage d'additifs sélectionnés n'est pas strictement justifié.

Cette section est consacrée à la possibilité de générer des densités variables d'espèces (ré)actives bien identifiées en changeant seulement la composition du gaz plasmagène. Pour cette raison l'hélium, l'argon et leurs mélanges avec N₂ et O₂ sont étudiés. Les ondes d'ionisation sont d'abord analysées à l'extérieur du réacteur en révélant les conditions optimales pour la production des espèces. Il est ainsi démontré que les additifs en amont (cf. N₂ et O₂) ne favorisent pas nécessairement la production des espèces chimiques en aval. Afin d'évaluer l'influence de l'air atmosphérique sur la validité qualitative de ces déclarations, des analyses identiques sont effectuées à l'intérieur du réacteur dans lequel l'inter-diffusion entre le gaz noble et l'air atmosphérique est limité. Le but de ces travaux est donc de montrer l'interaction complexe entre la chimie des ondes

d'ionisation et la composition du gaz en soulignant la nécessité de travaux expérimentaux spécifiques. Cette étude peut peut-être servir de référence utile dans le domaine et les résultats expérimentaux peuvent aider au développement de modèles cinétiques pour décrire de façon cohérente des systèmes similaires.

Le dispositif expérimental utilisé a été présenté au **Chapitre 2** (cf. **Section 2.2.2**). Le réacteur R2 permet la génération des ondes d'ionisation dans des mélanges He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂. Afin de produire des ondes d'ionisation pour tous les mélanges gazeux étudiés, des valeurs optimales des paramètres du système ont été retenues (cf. **Section 3.3.1**) : $Q_{totale}=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz et $r_c=1\%$.

A. Observations macroscopiques

La **Figure 3.43** illustre l'aspect visuel des ondes d'ionisation obtenues avec différentes compositions gazeuses. Il apparaît que la longueur de propagation la plus grande est atteinte pour les mélanges effectués avec He (cf. $L_{max}\approx 50$ mm pour He pur). Dans le cas de l'Ar, la longueur de propagation est plus courte et la valeur maximale (~ 20 mm) est obtenue pour les mélanges Ar-N₂ et non pour l'argon pur.

On peut observer sur la **Figure 3.43(a)** que l'addition de N₂ induit une légère diminution sur la longueur de propagation. En revanche (cf. **Figure 3.43(b)**), une réduction nette et progressive est observée avec l'addition d'O₂ dans He. En outre et particulièrement à l'intérieur du réacteur, on peut observer différentes couleurs entre les mélanges He-N₂ et He-O₂ impliquant un changement de la réactivité chimique. Ces tendances sont ici similaires avec celles déjà obtenues dans le cas du réacteur R1.

La partie inférieure de la **Figure 3.43** se réfère aux mélanges d'Ar. Il est remarquable (cf. **Figure 3.43(c)**), que la longueur de propagation augmente avec l'introduction de N₂ dans Ar (Ar:99.51%—N₂:0.49%). De plus elle reste pratiquement in affectée par l'augmentation supplémentaire du pourcentage de N₂. Lorsque O₂ est ajouté pour la première fois dans Ar (cf. Ar:99.51%—O₂:0.49%, **Figure 3.43(d)**), la longueur augmente légèrement en comparaison avec l'Ar pur. Puis, pour des pourcentages plus élevés jusqu'à 2.44%, les ondes d'ionisation deviennent moins lumineuses et leur longueur diminue progressivement. Remarquons en outre que les motifs des ondes d'ionisation sont plus épais et plus diffus dans les mélanges effectués dans l'argon en comparaison avec l'hélium. Ces résultats présentent un caractère qualitatif mais impliquent une réactivité chimique variable selon la composition gazeuse choisie. Cette déclaration sera justifiée

ci-dessous à partir d'une analyse spectroscopique approfondie. L'interprétation des mécanismes physiques (cf. études électro-hydrodynamiques et modélisation numérique [67,76,119-130,142], etc.) est au-delà du sujet de ce travail. Néanmoins, dans l'**Annexe 3** nous présenterons différentes réactions chimiques proposées dans la bibliographie, probablement responsables de la génération et la perte des espèces émissives principales.

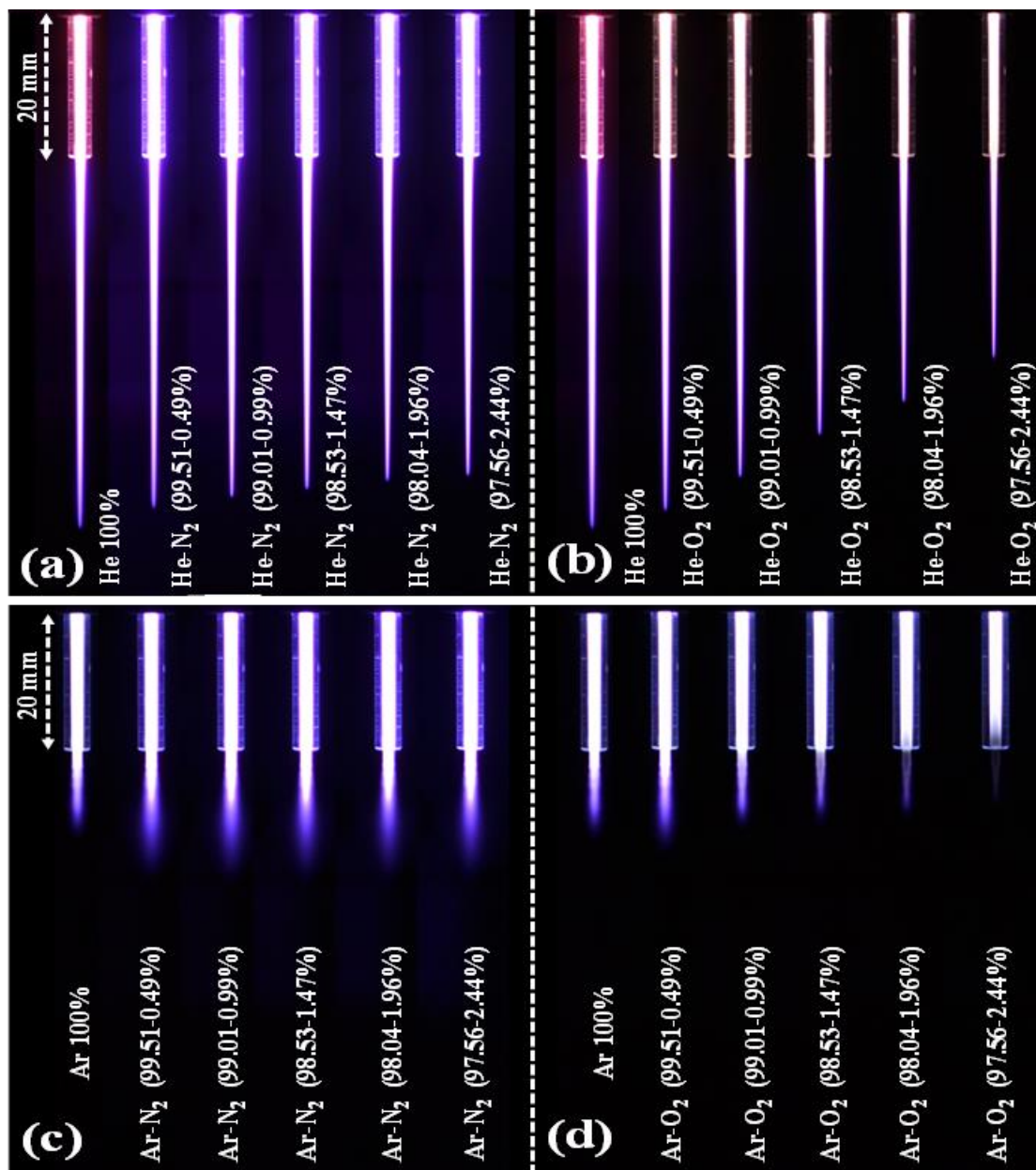


Figure 3.43. Modification de l'aspect visuel des ondes d'ionisation en fonction de la composition du gaz: (a) He-N₂, (b) He-O₂, (c) Ar-N₂ et (d) Ar-O₂. Conditions : $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm, ISO:100, f/5.6, 30s.

Bien que la présence des ondes d'ionisation puisse modifier fortement l'écoulement du gaz [76], le calcul du nombre de Reynolds nous permet d'avoir des informations sur le type d'écoulement obtenu. Dans le cas du réacteur R2 les mêmes tendances sont observées en comparaison du réacteur R1 (cf. **Section 3.2.4**). Cette hypothèse est vérifiée sur la **Figure 3.44** dans le cas de l'argon, en photographiant les ondes d'ionisation en fonction du débit (cf. $Q=0.2-2$ slm). Il apparaît clair que pour de faibles débits d'Ar (cf. $Q=0.2-0.5$ slm), un écoulement laminaire est obtenu et la longueur de propagation est maximale pour $Q=0.5$ slm ($L \approx 30$ mm). Au contraire, pour de plus forts débits ($Q=1-2$ slm), la longueur de propagation devient plus courte (~ 20 mm) et l'onde d'ionisation acquiert le caractère diffus observé sur les **Figures 3.43(c)-(d)**. En fait, en calculant le nombre de Reynolds pour $Q=0.5$ slm on obtient $Re=324$, ce qui implique un écoulement laminaire [234] tandis que pour $Q=2$ slm nous obtenons $Re=3237$, c'est-à-dire, un écoulement transitoire. Ainsi, le débit du gaz représente un facteur critique modifiant la propagation des ondes d'ionisation. Notons ici que bien que la valeur $Q=0.5$ slm donne dans l'argon la plus longue propagation, la valeur $Q_{totale}=2$ slm a été conservée afin de pouvoir réaliser des comparaisons fiables entre les caractéristiques de deux gaz vecteurs (cf. **Figure 3.43**).

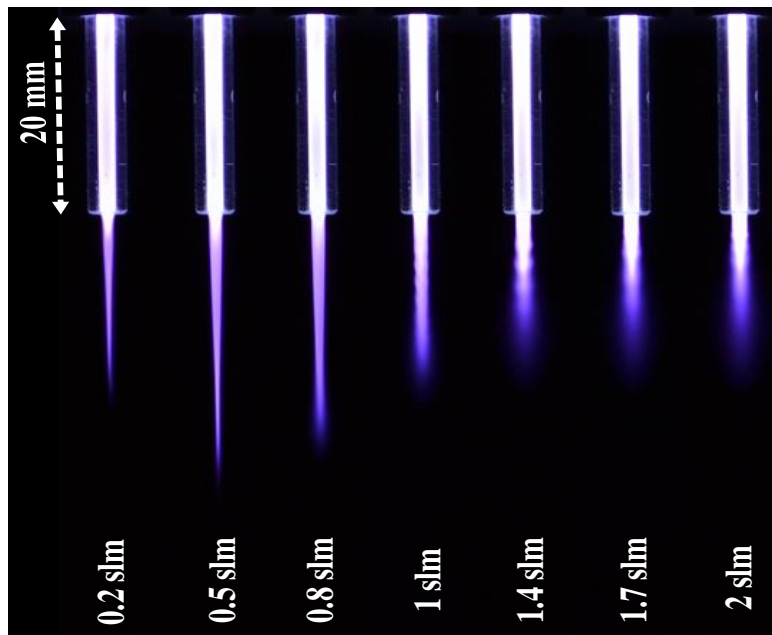


Figure 3.44. *Modification de l'aspect visuel des ondes d'ionisation en Ar pur en fonction du débit. Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm, ISO:100, $f/5.6$, 15s.*

Concluons en remarquant que dans la **Section 3.2.4** (cf. **Figure 3.21**), il a déjà été mentionné l'apparition de "striations" le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. Ce

phénomène est fortement affecté par le débit du gaz. La **Figure 3.44** illustre clairement que ces structures disparaissent pour les faibles débits d'Ar (cf. $Q=0.2-0.8$ slm). Leur apparition est associée aux plus grands débits (cf. $Q>1$ slm) limitant ainsi la propagation. Ces résultats impliquent que le comportement hydrodynamique apparaît crucial pour les caractéristiques physicochimiques des ondes d'ionisation et sont en accord avec la référence [237]. Dans tous les cas, pour mieux comprendre ce phénomène, ces expériences doivent être accompagnées de simulations numériques.

B. Identification des espèces générées dans les ondes d'ionisation guidées

Les spectres globaux des espèces émissives générées avec le réacteur R2 sont similaires avec ceux présentés pour le réacteur R1 (cf. **Figures 3.6** et **3.24**) et ne sont donc pas montrés ici. Cependant, des tableaux représentatifs peuvent être trouvés dans l'**Annexe 1** contenant toutes les transitions identifiées pour le cas du réacteur R2. La production d'une riche chimie et d'un rayonnement énergétique dans une vaste gamme en fonction de la composition gazeuse est bien établie. En résumé, nous avons détecté:

- Le rayonnement UVC (200-280 nm) résultant de l'émission de diverses transitions vibrationnelles de NO_γ
- Le rayonnement UVB (280-320 nm) résultant de la désexcitation de $\text{OH}(A)$ et de $\text{N}_2(\text{SPS})$
- Le rayonnement UVA (320-400 nm) résultant de la désexcitation de $\text{N}_2(\text{SPS})$ et de $\text{N}_2^+(\text{FNS})$
- Plusieurs émissions vibrationnelles de $\text{N}_2(\text{FPS})$ dans la région spectrale 500-900 nm
- Diverses émissions atomiques de He, de Ar, de O et de H_α émettant entre 450 et 900 nm.

C. Chimie à l'extérieur du réacteur (position P1)

Dans cette partie, les expériences de SEO sont effectuées à l'extérieur du réacteur à 5mm de l'extrémité du tube en quartz (Position P1, cf. **Chapitre 2 / Figure 2.6**), dans l'axe de propagation des ondes d'ionisation formées par l'inter-diffusion entre le gaz noble (He/Ar) et l'air ambiant. Cet axe forme un canal d'une importance principale car les espèces chimiques créées représentent des réactifs potentiels pour le traitement d'échantillons biologiques ou autres. Bien qu'en position P1, le canal de He ou de Ar soit dopé par des espèces de l'air ambiant (cf. N_2 et O_2 principalement),

les résultats obtenus sont d'une haute reproductibilité, non seulement qualitativement, mais également quantitativement en termes d'intensité spectroscopique. Parmi les espèces identifiées, NO, OH, et O jouent un rôle critique pour diverses applications (cf. **Chapitre 1**).

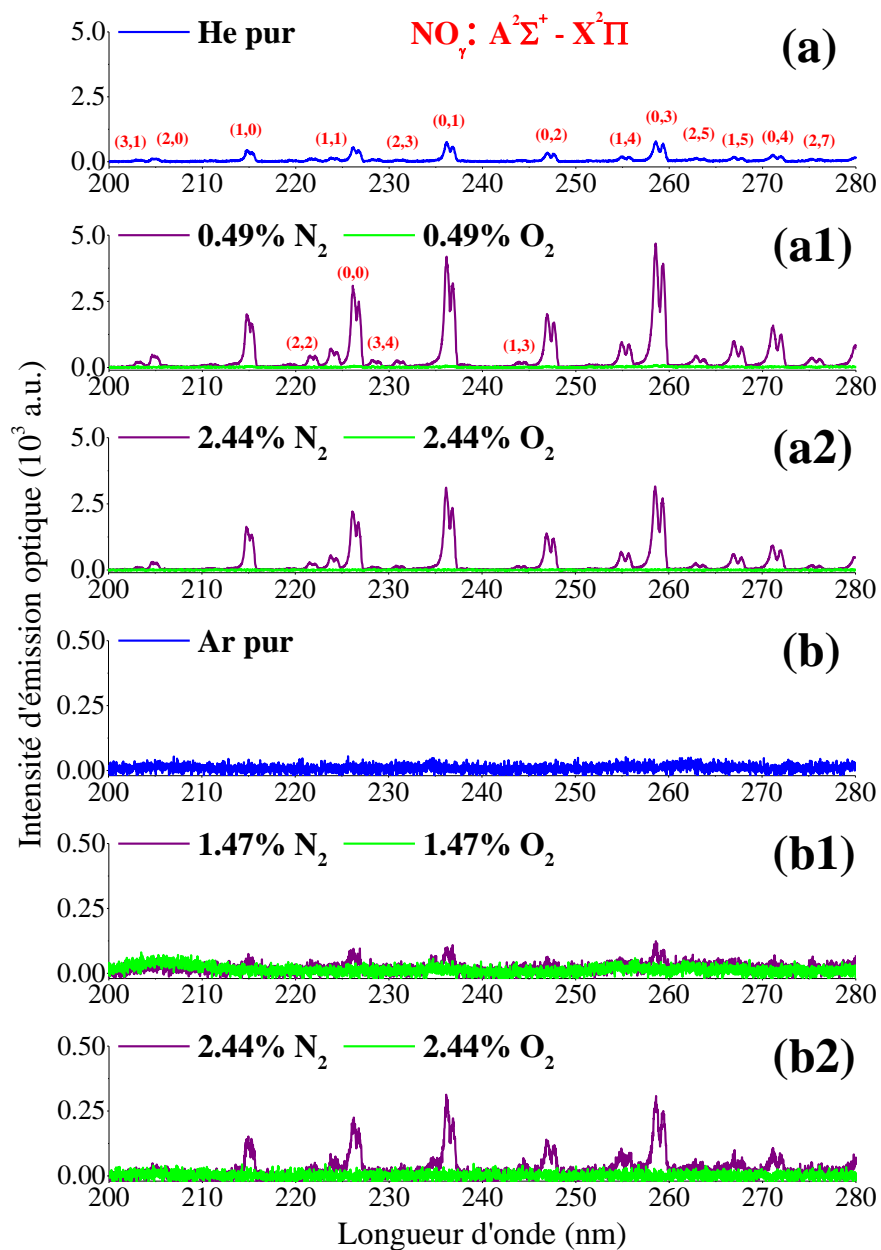


Figure 3.45. Différentes transitions vibrationnelles de $\text{NO}\gamma$ en fonction du mélange $\text{He-N}_2/\text{O}_2$ (a, a1, a2) et $\text{Ar-N}_2/\text{O}_2$ (b, b1, b2). La fibre optique (avec le diaphragme correspondant) est centrée à la position P1 (extérieur du tube) couvrant une zone de propagation des ondes d'ionisation égale à 5 mm. Conditions: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{\text{totale}}=2$ slm.

Pour ce qui concerne le NO, l'évolution de toutes ces bandes identifiées est représentée sur la **Figure 3.45** en fonction des additifs N₂/O₂ introduits dans He et Ar. On observe sur la **Figure 3.45(a)**, pour l'He pur (cf. couleur bleu), une faible émission du NO_γ. Avec l'addition progressive de N₂ (cf. 0.49%, 0.99%, 1.47%, 1.99% et 2.44%), les différentes têtes de la bande deviennent plus prononcées avec un maximum d'intensité pour 0.49% de N₂ (cf. spectres sélectionnés en couleur violet dans les **Figures 3.45(a1)** et **3.45(a2)**). A contrario, l'addition d'O₂ progressive dans He (cf. 0.49%, 0.99%, 1.47%, 1.99% et 2.44%) rend le NO_γ non détectable (cf. spectres sélectionnés en couleur vert dans les **Figures 3.45(a1)** et **3.45(a2)**) indiquant que O₂ ne doit pas être considéré toujours comme un agent améliorant la réactivité chimique. Ce comportement est identique à celui obtenu pour le réacteur R1. Ces résultats montrent que, pour certains mélanges, les deux réacteurs (R1 et R2) représentent de bonnes sources de NO_γ.

Les mécanismes proposés dans la **Section 3.2.3** sont adoptés ici pour expliquer la production et la destruction de NO_γ. D'autres réactions associées avec cette espèce sont de plus données dans l'**Annexe 1**. Il faut noter ici que les spectres d'émission ne peuvent pas être utilisés pour délivrer des conclusions définitives concernant la composition des espèces chimiquement actives dans leur état fondamental. Par exemple, une diminution de l'intensité du rayonnement de NO_γ avec l'addition de O₂ ne veut pas nécessairement dire que la densité de NO(X) est diminuée. Il est aussi possible que l'addition d'O₂ entraîne une augmentation du taux d'extinction collisionnelle de NO(A) ou une diminution du taux d'excitation de NO(X) par impact électronique (par exemple, du à la diminution de la densité des électrons). Pour obtenir des informations plus profondes sur la composition des ondes d'ionisation, de méthodes d'absorption doivent être utilisés [250].

Regardons maintenant le cas de l'Ar. Pour l'Ar pur (cf. **Figure 3.45(b)**), NO_γ n'est pas formé en contraire de ce qui se passe avec He pur (*remarque*: ceci est aussi le cas pour R1). Cependant, lorsque N₂ est ajouté progressivement (cf. 0.49%, 0.99%, 1.47%, 1.99% et 2.44%), diverses bandes de NO_γ apparaissent (cf. spectres indicatifs en couleur violet sur les **Figures 3.45(b1)** et **3.45(b2)**). Une telle augmentation n'a pas été observée pour le réacteur R1 (pour les mélanges examinés) indiquant que le réacteur R2 représente un meilleur système pour la production de NO_γ dans ce cas. En ce qui concerne l'ajout d'O₂ dans l'Ar (cf. 0.49%, 0.99%, 1.47%, 1.99% et 2.44%), une émission UV continue est enregistrée principalement dans la région spectrale 200-210 nm, émission non détectée précédemment avec l'hélium. Cette émission est maximisée pour un pourcentage d'O₂ égal à 1.47%, ce qui a été également observé par Li *et al.* [251]. Ce

phénomène pourrait être attribuée à la diminution de la concentration d'exciplexes de l'argon (Ar_2^*) formé en raison de la production des ArO et Ar_2O [251].

La variation de l'intensité relative des espèces dominantes en fonction des additifs N_2 et O_2 , est illustrée sur la **Figure 3.46**. Soulignons que les intensités des émissions de la **Figure 3.45** ne doivent pas être corrélées quantitativement avec celles de la **Figure 3.46**. En effet différentes largeurs de fentes et différents temps d'intégration du spectromètre ont été choisies en raison des plus faibles intensités obtenues à la **Figure 3.45**.

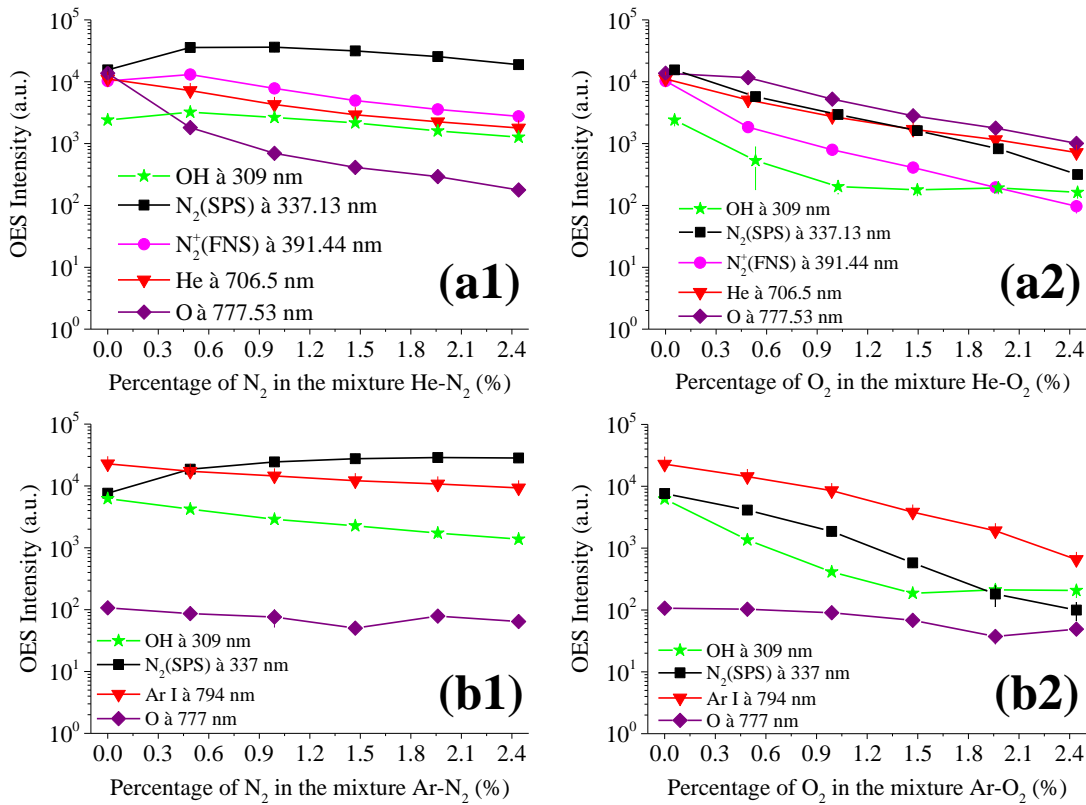


Figure 3.46. *Intensités relatives des espèces émissives dominantes générées pendant la propagation des ondes d'ionisation en fonction de la composition du gaz: (a1) He- N_2 , (a2) He- O_2 , (b1) Ar- N_2 , et (b2) Ar- O_2 . La zone scannée par la fibre/diaphragme correspond à 2 mm le long de l'axe de propagation à l'extérieur du tube (position P1). Les barres d'erreur correspondent en deux séries de manip. Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.*

La **Figure 3.46(a1)** est relative aux mélanges He- N_2 et on peut remarquer que He (706.5 nm) et O (777.53 nm) présentent un maximum d'intensité pour le cas de He pur (cf. 0% de N_2). Ces émissions diminuent ensuite avec l'ajout progressif de N_2 . En revanche, OH (309 nm), le N_2 (SPS) (337.13 nm) et le N_2^+ (FNS) (391.44 nm) présentent un maximum pour 0.49% de N_2 .

Concernant les mélanges He-O₂ (**Figure 3.46(a2)**), toutes les espèces voient leur émission réduire rapidement avec l'augmentation d'O₂. Ce résultat pourrait éventuellement être attribué à la nature électronégative de l'oxygène. Par conséquent et encore une fois il est démontré que l'introduction arbitraire d'additifs sans justification doit être évitée, car ils peuvent entraîner une réduction de plusieurs ordres de grandeur des quantités de certaines espèces réactives.

Concernant les mélanges Ar-N₂ (cf. **Figure 3.46(b1)**), l'intensité d'émission de toutes les espèces diminuent en fonction de l'ajout progressif de N₂ sauf pour N₂(SPS) (337.13 nm) qui augmente constamment pour tous les pourcentages considérés jusqu'à 2.44 %. De plus, en comparaison avec les autres espèces, l'O à 777.53 nm apparaît deux ordres de grandeur plus faible. Dans les mélanges Ar-O₂ (cf. **Figure 3.46(b2)**), une diminution continue est obtenue pour toutes les espèces : OH (309 nm), O (777.53 nm), N₂ (SPS) (337.13 nm) et Ar (794.81 nm). Une réduction d'environ deux ordres de grandeur est de surcroît relevés sur l'intensité de OH et de N₂(SPS).

L'hélium par rapport à l'argon (cf. **Figure 3.46**) favorise la génération d'O (777.53 nm) et ceci, quel que soit les mélanges avec N₂ et O₂. On peut également remarquer que le N₂⁺(FNS) est détecté seulement dans les mélanges d'He. Comme il a déjà été analysé dans la **Section 3.2.4**, ceci est possible car les états métastables de l'Ar ne présentent pas une énergie suffisante pour induire l'ionisation Penning alors que c'est le cas pour ceux de l'He.

En comparant maintenant ces variations avec leurs correspondantes enregistrées pour R1, nous distinguons des similarités et des différences. Tout d'abord, les espèces OH (309 nm), N₂(SPS) (337.13 nm), H_α (656.3 nm), He (706.5 nm) et Ar (794.81 nm) exposent le même comportement en fonction de mélanges He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂. Par contre la production de N₂⁺(FNS) (391.44 nm, détectée juste pour les cas avec He), est favorisée avec le R2 avec l'ajout de 0.49% de N₂ dans He. Ce pourcentage n'a pas été étudié pour le cas du réacteur R1 dû à une limitation imposée par le débitmètre de N₂. Ainsi, il est tout à fait possible qu'un maximum puisse être également présent à 0.49% de N₂ pour le réacteur R1. Par contre, pour le réacteur R1, O (777.53 nm) est favorisé pour 0.49% d'O₂ dans He ce qui n'est pas obtenu avec le réacteur R2.

L'étude systématique (**Figures 3.47 et 3.48**) du système N₂(FNS) ($B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$) (500-900 nm) (cf. **Tableau II—Annexe 1** pour l'identification des diverses bandes), a également été réalisée en utilisant un filtre des émissions de deuxièmes ordres superposées normalement sur le spectre d'intérêt. Il s'agit d'un filtre passe-bande bloquant sélectivement les longueurs d'onde inférieures à 450 nm. Comme indiqué dans la section 3.2.2, la transition $B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$ est responsable de la population des états $A^3\Sigma_u^+$ de N₂. Ces sont des états métastables de longue durée de vie qui agissent comme des réservoirs d'énergie et induisent diverses réactions chimiques dans les ondes

d'ionisation. Bien qu'une riche émission des raies d'He et d'Ar soit présente dans cette région spectrale, la formation de diverses structures vibrationnelles de $N_2(FPS)$ est clairement distinguée. En outre, pour les mélanges He- N_2 et He- O_2 , l'émission de l'excimère $O(^1S)N_2$ est détecté à 557 nm et diminue rapidement en fonction des deux additifs moléculaires.

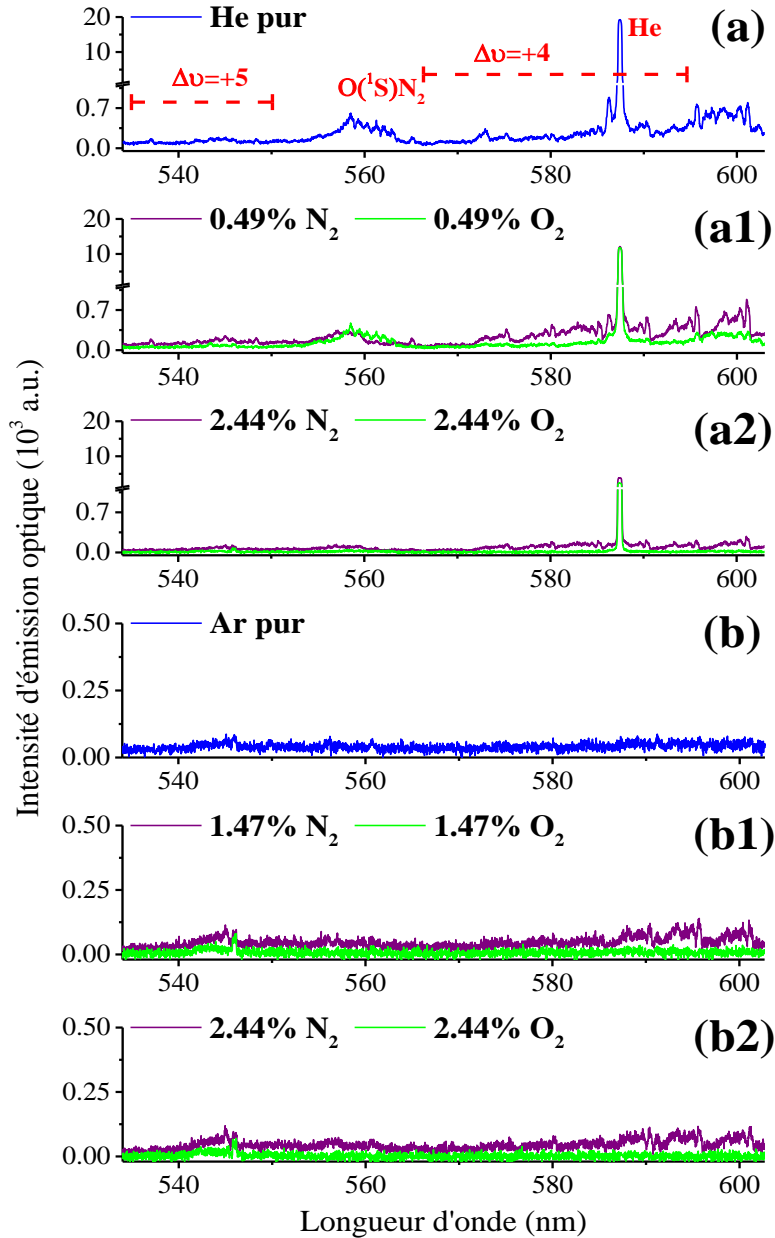


Figure 3.47. De différentes transitions vibrationnelles de $N_2(FPS)$ (500-600 nm) en fonction du mélange He- N_2/O_2 (a, a1, a2) et Ar- N_2/O_2 (b, b1, b2). La fibre optique (avec le diaphragme correspondant) est centrée en P1 couvrant une zone de propagation des ondes d'ionisation égale à 9 mm à l'extérieur du tube (position P1). Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

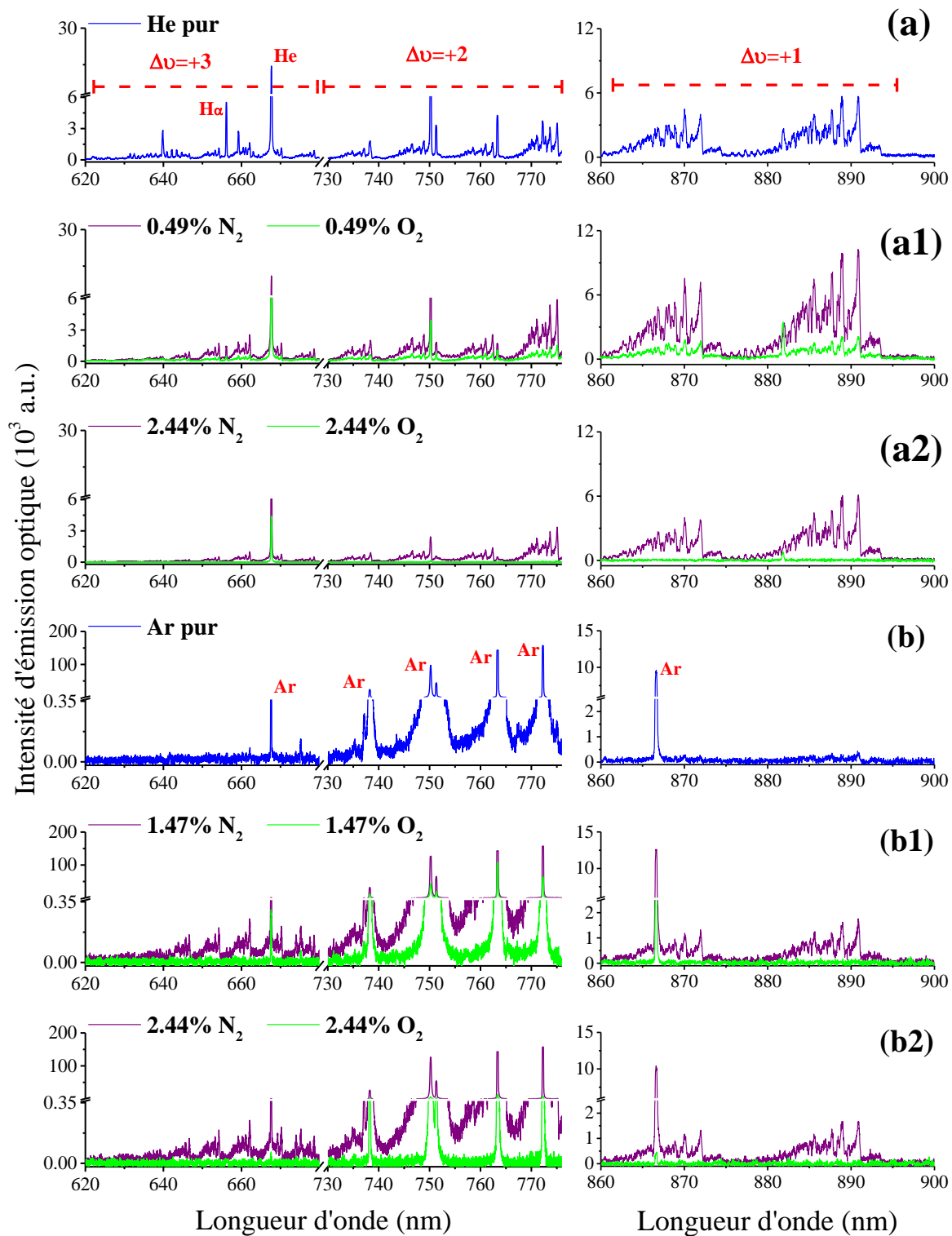


Figure 3.48. De différentes transitions vibrationnelles de $N_2(FPS)$ (620-900 nm) en fonction du mélange He- N_2/O_2 (a, a1, a2) et Ar- N_2/O_2 (b, b1, b2). La fibre optique (avec le diaphragme correspondant) est centrée en P1 couvrant une zone de propagation des ondes d'ionisation égale à 9 mm à l'extérieur du tube (position P1). Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

Plus précisément, dans le cas de l'He pur (cf. ligne bleu, **Figures 3.47(a)** et **3.48(a)**), plusieurs têtes du N₂(FPS) sont générées correspondant aux transitions vibrationnelles $\Delta v = +5, +4, +3, +2$ et $+1$. Dans les mélanges He-N₂ (cf. **Figures 3.47(a1)-3.47(a2)** et **3.48(a1)-3.48(a2)**: lignes violettes), toutes ces transitions présentent leur intensités maximales à 0,49 % de N₂. Au contraire, dans les mélanges He-O₂ (**Figures 3.47(a1)-3.47(a2)** et **3.48(a1)-3.48(a2)**: lignes vertes), une réduction continue de ces transitions est enregistrée.

Concernant le cas de l'Ar pur (cf. ligne bleu, **Figures 3.47(b)**, **3.48(b)**), l'intensité de N₂(FPS) est comparable avec le bruit du fond. Le même comportement est observé pour les mélanges Ar-O₂ (**Figures 3.47(b1)-3.47(b2)** et **3.48(b1)-3.48(b2)**: lignes vertes). Par contre, quand N₂ est rajouté progressivement dans l'Ar jusqu'à 2.44%, une augmentation est enregistré (**Figures 3.47(b1)-3.47(b2)** et **3.48(b1)-3.48(b2)**: lignes violettes).

En conclusion, la production de N₂(FPS) est meilleure pour le plasma d'He par rapport à l'Ar et pour ces deux gaz, l'ajout de N₂ apparait plus efficace pour la production de N₂(FPS). En revanche, O₂ n'est pas proposé comme un additif profitant la production de N₂(FPS). Éventuellement, il a été montré qu'une concentration optimale de N₂ existe pour améliorer l'émission de N₂(FPS) dans les mélanges He-N₂. Bien qu'une étude approfondie de N₂(FPS) n'ait pas été effectuée pour le réacteur R1 (cf. études préliminaires de la **Figure 3.19**), des tendances identiques ont été obtenues.

D. Chimie dans le réacteur (position P2)

Dans cette section, nous examinons le degré d'influence de l'air atmosphérique sur les tendances précédemment observées en position P1. Pour cela nous utilisons la position P2 (cf. 10 mm avant la sortie du tube diélectrique) qui correspond à l'intérieur du tube. Cette étude représente donc une étude supplémentaire qui ne peut pas être effectuée avec le réacteur R1 puisque son diélectrique (cf. alumine) n'est pas transparent.

Sur les **Figures 3.49(a)-3.49(a2)**, toutes les bandes de NO_γ, enregistrées pour les mélanges He-N₂, augmentent constamment avec l'addition de N₂. Rappelons que pour la position P1, un optimum a été obtenu pour 0.49% de N₂ dans He. Pour les mélanges He-O₂, comme il a été observé à la position P1, l'émission UVC n'est pas détectable. Ce mélange gazeux n'est donc pas adéquat pour la production de NO_γ.

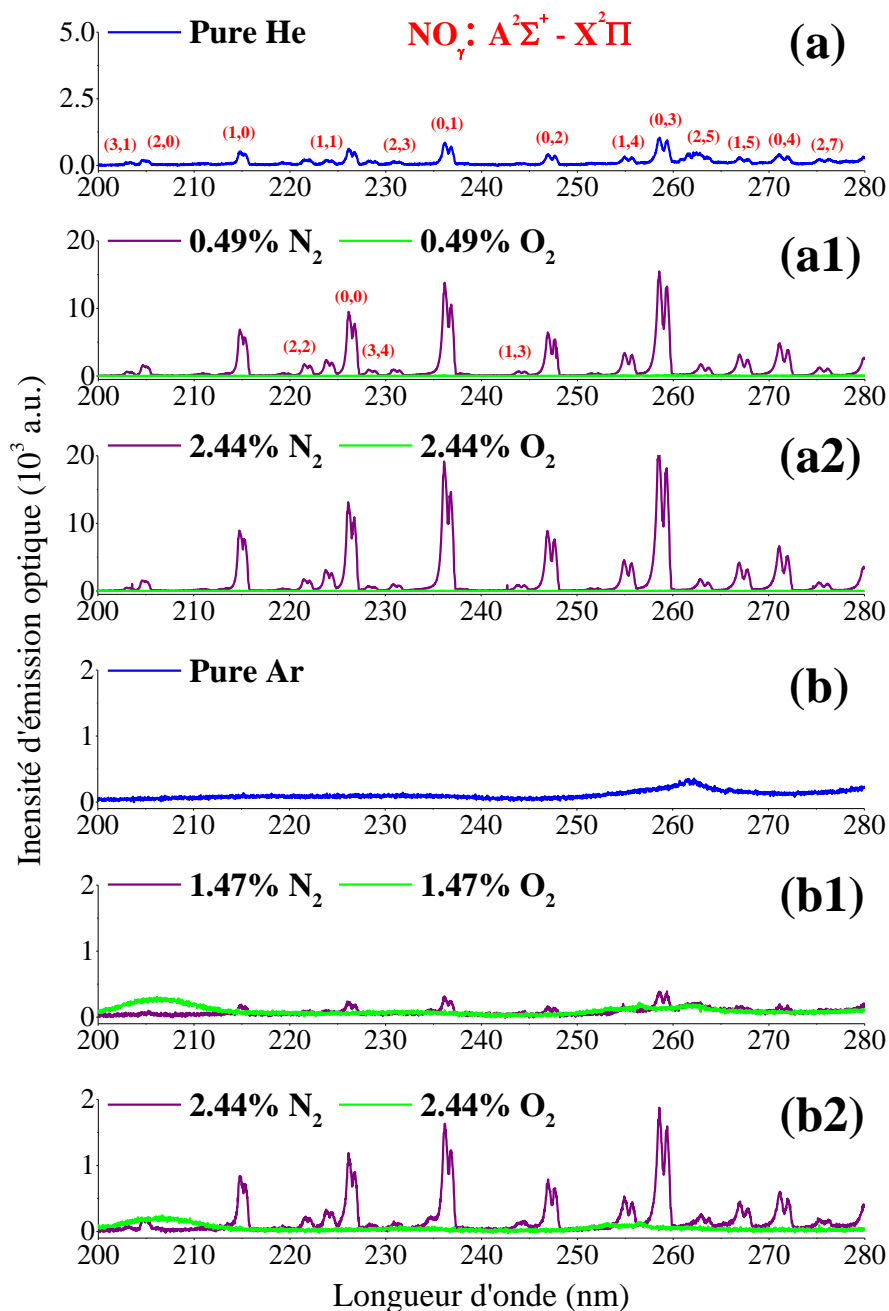


Figure 3.49. Différentes transitions vibrationnelles de $\text{NO}\gamma$ en fonction du mélange $\text{He-N}_2/\text{O}_2$ (a, a1, a2) et $\text{Ar-N}_2/\text{O}_2$ (b, b1, b2). La fibre optique (avec le diaphragme correspondant) est centrée sur la position P2 (intérieur du tube) couvrant une zone de propagation des ondes d'ionisation égale à 5 mm. Conditions : $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{\text{totale}}=2$ slm.

Concernant les mélanges Ar-N_2 (cf. **Figures 3.49(b)-3.49(b2)**), $\text{NO}\gamma$ n'est pas détectable pour l'Ar pur et diverses bandes sont progressivement produites en fonction de l'accroissement de N_2 (cf. même situation avec la position P1). Pour les mélanges Ar-O_2 , comme pour la position P1,

l'émission UV continue (200-210 nm) présente un optimum pour 1.47% d'O₂ puis elle diminue rapidement pour des pourcentages d'O₂ plus élevés.

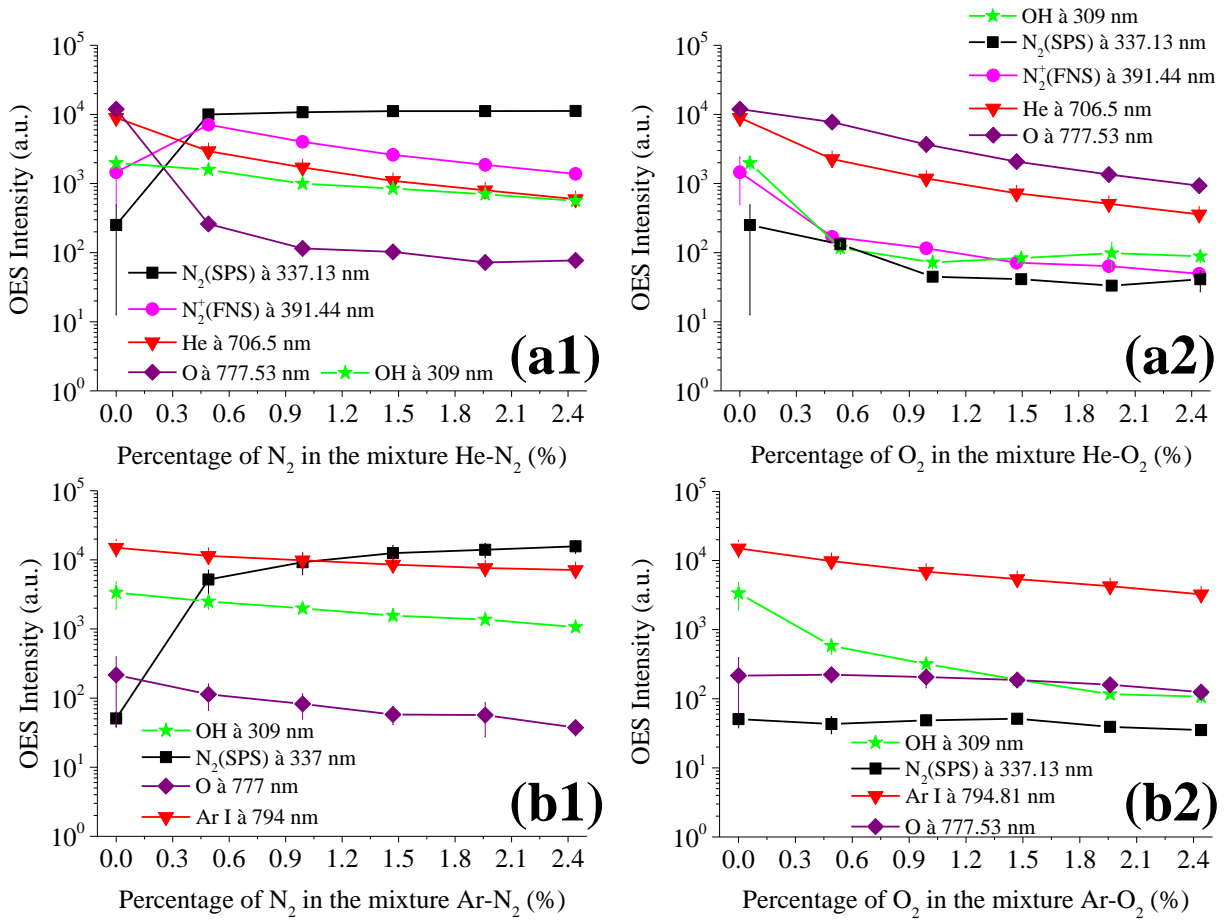


Figure 3.50. Des intensités relatives des espèces émissives dominantes générées pendant la propagation des ondes d'ionisation en fonction de la composition du gaz: (a1) He-N₂, (a2) He-O₂, (b1) Ar-N₂, et (b2) Ar-O₂. La zone scannée par la fibre/diaphragme correspond à 2 mm le long de l'axe de propagation à l'intérieur du tube (position P2). Les barres d'erreur correspondent à deux séries de manip. Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

D'après ces résultats, la production de NO_y peut être réglée avec l'addition de N₂ pour les deux gaz vecteurs et He apparaît plus efficace que Ar. La **Figure 3.50** illustre la variation des espèces dominantes (cf. région spectrale 300-900 nm) en fonction de la composition du gaz à la position P2. Pour les deux gaz, les mêmes espèces obtenues en position P1 sont détectées (cf. **tableaux III et IV—Annexe 1**).

Concernant les mélanges He-N₂ (cf. **Figure 3.50(a1)**), O (777.53 nm) varie pratiquement de la même manière que dans la position P1 et le N₂⁺(FNS) (391.44 nm) présente à nouveau un maximum pour 0.49% de N₂. Concernant les mélanges He-O₂ (cf. **Figure 3.50(a2)**), toutes les intensités des différentes espèces diminuent en fonction d'O₂, ce qui est en accord avec ce qui a été trouvé en position P1.

Pour les mélanges Ar-N₂ (**Figure 3.50(b1)**), la même évolution qu'à la position P1 est obtenue pour toutes les espèces. Seul le N₂(SPS) (337.13 nm) augmente. Enfin, pour les mélanges Ar-O₂ (**Figure 3.50(b2)**), la seule différence entre P1 et P2 se trouve sur la diminution brusque de N₂(SPS) en position P1.

Pour terminer ce paragraphe, notons que le N₂(FPS) ($B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$) (500-900 nm) n'a pas été étudié à l'intérieur du tube en raison de difficultés techniques liées à l'installation du filtre passe-bande et au respect des distances indiquées dans la **Figure 2.6** (cf. **Section 2.2.2**).

E. Estimation des températures rotationnelles et vibrationnelles (position P1 et P2)

La température du gaz est évaluée à partir de la température rotationnelle (T_{rot}) de deux molécules sondes : OH ($A^2\Sigma^+(0)-X^2\Pi(0)$) à 309 nm et le N₂(SPS) ($C^3\Pi_u(0)-B^3\Pi_g(0)$) à 337.13 nm. En raison d'une meilleure résolution du spectromètre (réseau est blazé à 500 nm), les seconds ordres sont employés pour ces deux espèces (cf. à 618 nm et à 674.26 nm respectivement). Dans le pire des cas, l'incertitude d'une manipulation à l'autre est de ± 35 K. Des exemples typiques de la procédure d'ajustement pour les deux molécules sont donnés sur les **Figures 3.51((a1)-(a2) et 3.51(b1)-(b2))** pour les deux gaz. En outre, la procédure d'ajustement pour le calcul de la température vibrationnelle (T_v) (cf. **Section 3.3.1-B**) est montrée dans les **Figures 3.51(c1)-(c2)** pour He (signaux rouges) et Ar (signaux verts).

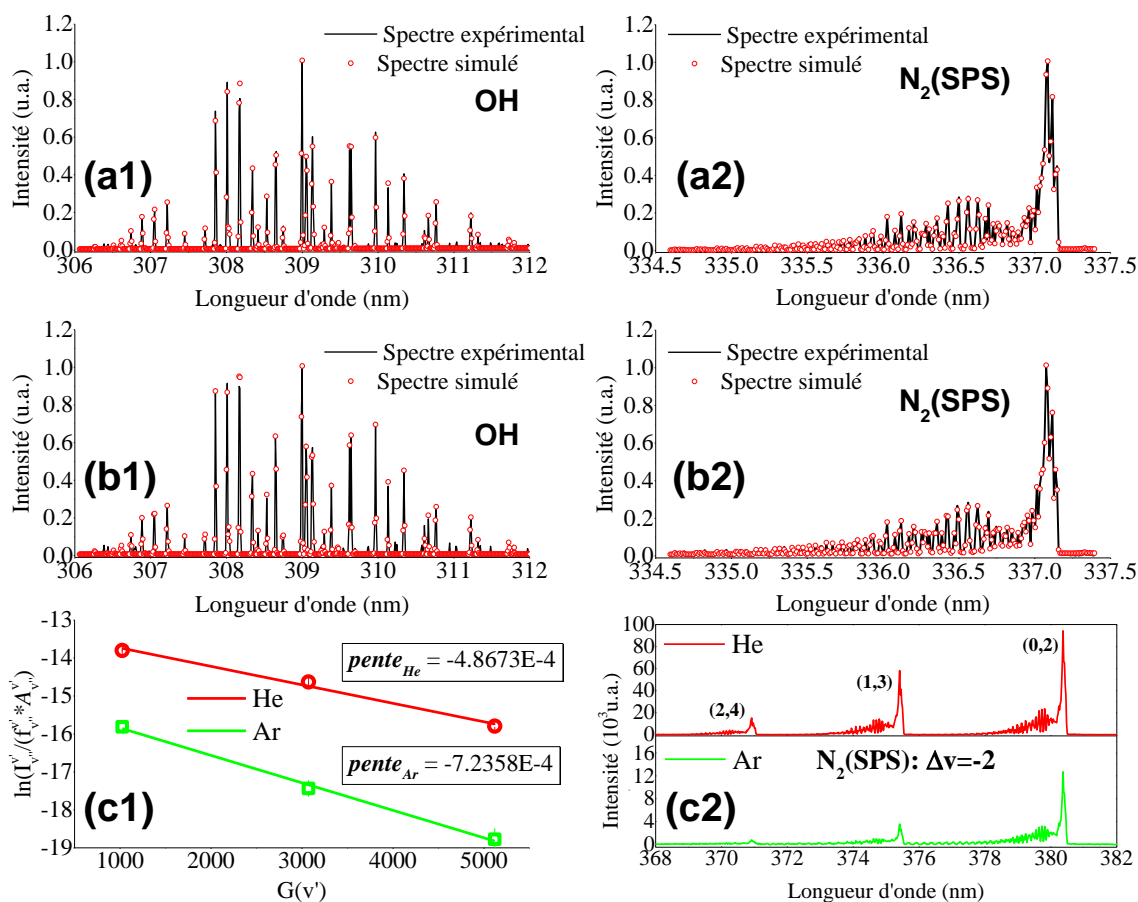


Figure 3.51. Exemples représentatifs de méthodes de calcul de la température rotationnelle (T_{rot}) et vibrationnelle (T_v) des ondes d'ionisation pour le cas de l'He et de l'Ar. La T_{rot} est estimée à partir de structures rotationnelles (résolution 0.01 nm) de l'OH à 309 nm ((a1), (b1) pour l'He et l'Ar pur respectivement) et de N₂(SPS) à 337.13 nm ((a2), (b2) pour l'He et l'Ar pur respectivement). Pour les deux gaz, la T_v est estimée à partir de structures vibrationnelles (résolution 0.02 nm) du second système positif de l'azote pour la séquence vibrationnelle $\Delta v = -2$ (voir parties (c1), (c2) de l'image). Conditions de manip: $Q=2 \text{ slm}$, $V_p=7.5 \text{ kV}$, $f=10 \text{ kHz}$, $r_c=1\%$.

La **Figure 3.52** illustre les résultats obtenus pour la température rotationnelle. L'absence de deux courbes sur la **Figure 3.52(b2)** est due à la faible intensité de N₂(SPS) dans les mélanges He-O₂ et Ar-O₂. Dans tous les cas, la température du gaz ne dépasse pas les 380 K et on peut constater qu'elle varie légèrement de l'extérieur à l'intérieur du réacteur (comparer les graphiques à gauche de l'image avec ceux à droite). Pour le N₂(SPS) (cf. **Figure 3.26**), comme il a été observé avec le réacteur R1, les mélanges d'He semblent fournir un gaz plus froid que ceux d'Ar. Cette différence a été observée par d'autres auteurs avec la même méthode de calcul [88,240,252] et est attribuée à la présence de la réaction (3.16) dans les mélanges d'Ar. Cette réaction génère des états N₂(C)

excités aux larges niveaux rotationnels impliquant ainsi une température rotationnelle plus élevée dans les décharges d'Ar [241-242]. En comparant les températures de N_2 (SPS) calculées en fonction des mélanges pour les réacteurs R1 et R2 (cf. **Figures 3.26(c)** et **3.52(a2)** respectivement), il apparaît que pour le réacteur R2, une température plus petite est obtenue (presque 40 K et 70 K de différence pour He et Ar respectivement). Encore une fois, par un point de vue de la biomédecine, le réacteur R2 apparaît plus avantageux que le réacteur R1.

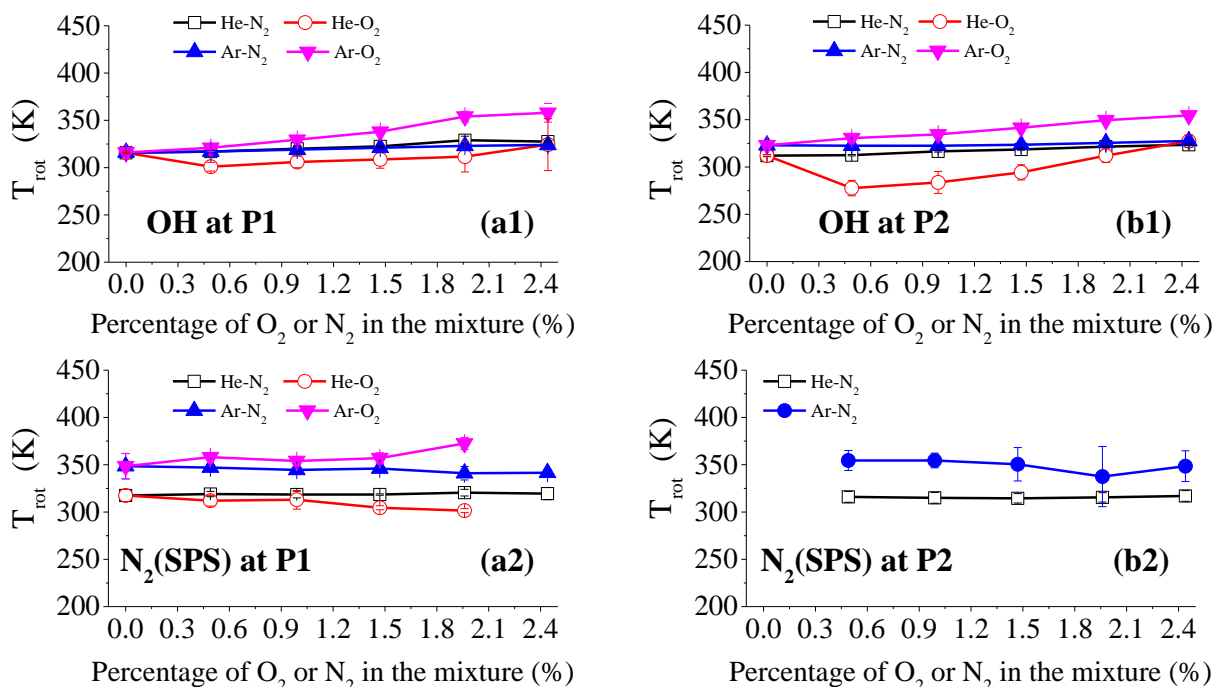


Figure 3.52. Températures rotationnelles de OH à 309 nm (a1, b1) et de N_2 (SPS) à 337.1 nm (a2, b2) en fonction de la composition du gaz pour les mélanges He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂ aux positions P1 (a1, a2) et P2 (b1, b2). Les barres d'erreur correspondent à deux séries de manipulations (voir dans le texte pour le manque des quelques points expérimentaux). Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}=2$ slm.

En ce qui concerne l'excitation vibrationnelle, diverses molécules comme, par exemple, le N_2 , peuvent maintenir leur énergie vibrationnelle sans relaxation pendant une période relativement longue. Ainsi, des quantités d'énergie assez grandes sont accumulées pouvant être utilisés ensuite pour les réactions chimiques. De telles molécules excitées vibrationnellement sont les plus efficaces énergiquement pour la stimulation de la dissociation et d'autres réactions chimiques endothermiques [1]. Ici, pour les deux gaz, la température vibrationnelle (T_v) est estimée (seulement à la position P1) par la méthode de Boltzmann [48,81,94,243-244] correspondant à la

transition vibrationnelle $\Delta v=-2$ de N_2 (SPS) (365-400 nm) (cf. **Figures 3.51(c1)-(c2)**). À la position P2, l'intensité de la transition vibrationnelle correspondante à la séquence $\Delta v=-2$ n'était pas assez forte pour appliquer la méthode de calcul.

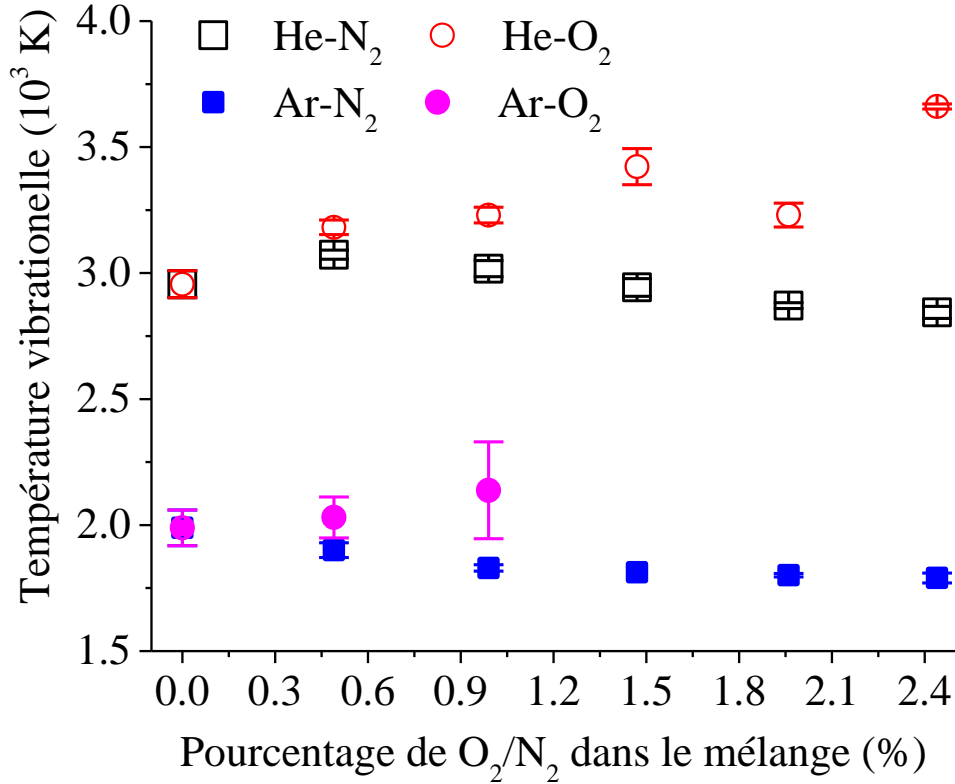


Figure 3.52. Température vibrationnelle de N_2 (SPS, $\Delta v=-2$) en fonction de la composition du gaz pour les mélanges He- N_2 , He- O_2 (symboles ouverts) et Ar- N_2 , Ar- O_2 (symboles solides) à l'extérieur du tube (position P1). Les barres d'erreur correspondent en deux séries de manip (voir dans le texte pour le manque de quelques points expérimentaux). Conditions de manip: $V_p=7.5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$, $Q_{totale}= 2$ slm.

La variation de la température vibrationnelle en fonction de mélanges est illustrée dans la **Figure 3.53**. Lorsque l'He ou l'Ar pur est introduit dans le réacteur, la T_v est égale à ~ 3000 K et ~ 2000 K respectivement; en accord avec de rapports similaires [48,81,94]. En comparant ces valeurs avec les températures rotationnelles mesurées pour les deux gaz, elles apparaissent beaucoup plus élevées. En autres termes, les ondes d'ionisation sont en état hors-équilibre ce qui est favorable pour assurer une réactivité chimique élevée [94]. En outre, dans le cas de l'He, la T_v apparait supérieure vers 1000 K par rapport à celle de l'Ar identiquement qu'avec la référence [240]. Cette différence importante entre les deux gaz reste également dans les mélanges. Ainsi, il

est spéculé que moins de l'énergie est transférée aux molécules quand l'Ar est utilisé comme le gaz vecteur. Cependant, il ne faut pas négliger qu'en dehors des impacts électroniques, la contribution de différents mécanismes à l'excitation vibrationnelle de N_2 peut aussi induire cette différence sur la valeur de T_v comme, par exemple, la réaction $N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$ [99] et la réaction $Ar^m(1s_5) / Ar^m(1s_3) + N_2(X) \rightarrow N_2(C) + Ar$ [253] qui est valable juste pour le cas de l'Ar.

3.4 Synopsis – Conclusions Principales

Dans ce chapitre nous avons présenté des résultats obtenus avec deux réacteurs DBD (cf. R1—diélectrique en alumine et R2—diélectrique en quartz) alimentés par une haute tension impulsionnelle. Les mesures réalisées avec R1 et R2, ont été catégorisées principalement en deux types: **a)** électriques et **b)** optiques. Chaque réacteur a été caractérisé de manière à produire un plasma reproductible et luminescent afin de réaliser des études optiques. Par ailleurs, d'autres caractéristiques ont été considérées, comme par exemple la réactivité chimique et la température du gaz, facteurs importants pour les applications biomédicales. Pour y parvenir, différents essais paramétriques ont été réalisés en changeant les valeurs des paramètres principaux de chaque système (cf. gaz d'opération, amplitude de la tension, fréquence, rapport cyclique, géométrie du réacteur, etc.). Les résultats montrés dans ce chapitre nous guident aux conclusions principales suivantes:

- ✚ Bien que le plasma apparaisse comme une plume continue à l'œil, en réalité il se constitue par des ondes d'ionisation distinctes (« balles de plasma ») guidées par le tube diélectrique et le canal du gaz noble jeté dans l'air atmosphérique. Pendant un créneau de la tension, jusqu'à deux balles de plasma ont été générées selon les conditions choisies. Leur vitesse moyenne de propagation, comme elle est mesurée dans le cas du R2, varie dans la gamme $5 \times 10^6 - 40 \times 10^6$ cm/s et elle augmente progressivement en fonction du débit, de la tension et de la fréquence tandis qu'elle diminue avec le rapport cyclique. Sous les conditions examinées, la vitesse est maximisée pour les valeurs suivantes des paramètres: $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10-15$ kHz et $r_c=0.5-5\%$. Regardant la propagation de la première balle de plasma (cf. générée pendant la montée de la tension), sa vitesse obtient sa valeur maximale ($\sim 40 \times 10^6$ cm/s) près de la sortie du tube puis elle diminue progressivement en couvrant une distance d'environ 40 mm dans l'air. La deuxième balle (cf. générée pendant la chute de la tension) obtient sa vitesse maximale ($\sim 30 \times 10^6$ cm/s) près de la sortie du tube également et elle est disparue dans les premiers 20 mm

de la propagation dans l'air. Enfin, la deuxième balle présente une vitesse inférieure que la première balle le long de la propagation.

- ✚ La longueur de propagation des ondes d'ionisation générées en He pur avec le R1 augmente considérablement en fonction du débit du gaz obtenant sa valeur maximale d'environ 45 mm entre 1.4 et 2 slm. Ensuite, une petite augmentation est observée en fonction de la tension et de la fréquence (valeurs maximales pour $V_p=4.5-6.5$ kV et $f=5-15$ kHz) tandis qu'une diminution continue est notée en fonction du rapport cyclique (valeur maximale pour $r_c=0.5-2\%$).

Des tendances similaires ont été enregistrées pour le R2 opéré en He pur. Cependant, une valeur maximale plus élevée d'environ 50 mm a été obtenue pour les conditions suivantes: $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=5-15$ kHz et $r_c=0.5-2\%$. Pour les deux réacteurs, l'addition de N_2 dans l'He résulte à une diminution continue de la longueur dont est beaucoup plus prononcée dans les mélanges He- O_2 . Concernant les mélanges réalisés en Ar, l'addition de l'azote agit très peu sur la longueur mais l' O_2 comme additif résulte à une décroissance rapide. Enfin, en gardant constantes les valeurs de paramètres du système, la longueur reste beaucoup plus courte dans le cas d'Ar par rapport l'He.

- ✚ Pour les deux réacteurs étudiés, le pic de courant total de la DBD augment en fonction de la tension et reste pratiquement constant avec le débit, la fréquence et le rapport cyclique. Les mélanges gazeux (He- N_2/O_2 et Ar- N_2/O_2) influent très peu le pic de courant total mesuré. En comparant le R1 (diélectrique en alumine) avec le R2 (diélectrique en quartz) opérés en He pur, les valeurs de pic de courant pour le R1 sont presque 2 fois plus larges que leurs correspondantes du R2. Enfin, comparant l'He avec l'Ar, les pics de courant dans le cas d'Ar sont plus élevés (valeurs maximales pour l'He: 2.5 A–pic positive) / 2 A–pic négatif) et pour l'Ar: 3 A–pic positive) / 2.5 A–pic négatif).

- ✚ L'analyse de l'émission optique des ondes d'ionisation produites avec le R1 et le R2 en He pur et ces mélanges, a donné les émissions suivantes: Différentes raies atomiques de l'He (gaz plasmagène) émettant entre 500 et 750 nm, le monoxyde d'azote (NO_γ , 200-300 nm), le OH(A-X) (~309 nm), diverses bandes vibrationnelles du deuxième système positif (SPS) de l'azote (300-450 nm), du premier système négatif (FNS) de N_2^+ (350-450 nm) et du premier système positif (FPS) de l'azote (500-900 nm), certaines raies atomiques de l'oxygène (O_2 , 600-900 nm), les plus faibles raies atomiques de H_α et de H_β caractéristiques des séries balmer de l'hydrogène (656.3 et 482.13 nm respectivement) et finalement une faible émission par le NO_β (450-500 nm). En revanche, comparant l'He avec l'Ar, dans le cas d'Ar le N_2^+ (FNS) n'est pas détecté et très peu excitation est obtenue par l'O atomique, le NO_γ et le N_2 (FPS).

✚ Regardant la production des espèces émissives principales le long de la distance de propagation, dans le cas du R1 deux tendances ont été obtenues: a) les émissions moléculaires (OH, N_2 (SPS), N_2^+ (FNS)) sont optimisées entre 2.5 et 10 mm loin de la sortie du tube puis ils diminuent progressivement et b) les émissions atomiques (He, O, H α) sont maximales juste à la sortie du tube et ils réduisent ensuite.

Dans le cas du R2, toutes les émissions sont maximales près de la sortie du tube puis une diminution continue est enregistrée. En enregistrant ces émissions en fonction des mélanges, pour le R1 nous avons observé que: a) la chimie des ondes d'ionisation est modifiée en fonction des mélanges gazeux (c'est le cas pour R2 aussi), b) dans les mélanges He- N_2 les émissions de NO γ , de OH, de N_2 (SPS) et de N_2 (FPS) sont optimisées à un pourcentage de 1.47% de N_2 dans l'He, c) dans les mélanges He-O $_2$, l'excitation de l'O est optimisée à un pourcentage de 0.49% de O $_2$ dans l'He, d) dans les mélanges Ar- N_2 , le N_2 (SPS) augmente progressivement en obtenant sa valeur maximale à 2.44% de N_2 dans l'Ar et e) tous les autres espèces diminuent en fonction des mélanges pour les deux gaz. Dans le cas du R2, tous les émissions augmentent en fonction du débit, de la tension, de la fréquence et du rapport cyclique obtenant leurs valeurs maximales à $Q=2\text{slm}$, $V_p=7.5\text{ kV}$, $f=10\text{-}15\text{ kHz}$ et $r_c=1\text{-}5\%$.

Regardant les mélanges gazeux réalisés avec le R2, nous avons observé que: a) l'émission de NO γ est optimisée pour 0.49% de N_2 dans l'He et pour 2.44% de N_2 dans l'Ar, aucune émission n'est observée avec l'addition de l'O $_2$ dans les deux gaz vecteurs et la production de NO γ est favorisée in He (par rapport à l'Ar), b) les mêmes observations avec le NO γ sont faites pour le N_2 (FPS), c) regardant les espèces principales, dans les mélanges He- N_2 les émissions de OH, de N_2 (SPS) et de N_2^+ (FNS) sont optimisées à un pourcentage de 0.49% de N_2 dans l'He, d) dans les mélanges Ar- N_2 , le N_2 (SPS) augmente progressivement en obtenant sa valeur maximale à 2.44% de N_2 dans l'Ar et e) tous les autres espèces diminuent en fonction des mélanges pour les deux gaz.

✚ En enregistrant l'évolution temporelle (dans un créneau de la tension) des espèces générées avec le R1 opéré en régime pulsé, il est trouvé que tous les espèces sont formées pendant la montée et la chute de la tension. L'émission de la plupart des espèces (cf. He, N_2 , N_2^+) est limitée dans le premiers 400 ns suivant la monte de la tension. Cependant, d'autres espèces comme le OH et le O durent plus longues temps (entre 600-1000 ns où encore plus) ce qui montre de différents mécanismes de production/destruction. De plus, en enregistrant la variation temporelle de l'émission totale des ondes d'ionisation (mesures avec un PMT), il a été trouvé qu'elle est affectée beaucoup par la tension. En fait, une différence d'environ 250 ns a été mesurée entre 7.3 kV et 3.5 kV. Les autres paramètres ne jouent qu'un petit rôle.

✚ Pour le réacteur R1, la température rotationnelle reste pratiquement constante en fonction de la distance (valeurs entre 320 et 350 K pour l'OH et le FNS respectivement) et des mélanges gazeux effectués en He et Ar (350 et 425 K pour le SPS dans le cas d'He et d'Ar respectivement). Dans le cas d'Ar, la température rotationnelle du SPS ne représente qu'une surestimation de la température du gaz.

Regardant l'évolution temporelle de la température dans un créneau de la tension, pendant la montée une valeur moyenne d'environ 321 et 413 K a été enregistrée pour l'OH et le FNS respectivement. Pendant la chute de la tension la valeur du FNS apparaisse presque constante (~324 K) mais pour l'OH elle est plus petite (~368 K). En tout cas, les températures mesurées sont assez élevées pour la biomédecine ($T < 313$ K). Ainsi, ces variations de la température ne doivent pas être négligées spécialement quand ces systèmes sont employés pour le traitement des échantillons thermosensibles. Même si la température macroscopique de plasma reste proche de l'ambiante, des effets synergétiques entre les variations temporelles de la température et les espèces réactives doivent être tenus en compte pour mieux comprendre les mécanismes d'interaction.

En mesurant la température rotationnelle de OH et de SPS dans le cas du R2, elle reste presque constante en fonction de la tension (~300 K entre 3.5 et 7.5 kV), de la fréquence (~300 K entre 1-15 kHz) et du rapport cyclique (~300 K entre 0.5 et 60%) mais elle diminue en fonction du débit (valeur minimum d'environ 300 K à 2 slm). Ces températures se trouvent en dessous des valeurs demandées par la biomédecine ce qui rend ce réacteur utile pour réaliser des applications biomédicales. En outre, la température vibrationnelle a été trouvée d'être presque un ordre de grandeur plus large (~3300 K) que la rotationnelle impliquant une nature hors-équilibre des ondes d'ionisation ce qui est désirable pour une réactivité chimique élevée. Concernant les températures rotationnelles de OH et de SPS en fonction des mélanges He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂ pour le cas de R2, une petite augmentation est enregistrée pour le OH (de ~310 K à ~350 K) tandis que la température de SPS reste constant (~310 K et ~350 K pour l'He et l'Ar, respectivement). Pour encore une fois, la température rotationnelle du SPS dans le cas d'Ar ne représente qu'une surestimation de la température du gaz. Enfin, concernant la température vibrationnelle, elle reste pratiquement constante en fonction des mélanges et elle est presque un ordre de grandeur plus large que la rotationnelle. Plus important, elle est plus élevée dans les mélanges d'He (~3000 K) en la comparant avec le cas d'Ar (~2000 K) ce qu'implique que moins d'énergie est transférée aux molécules dans les décharges d'Ar. Ceci est également supporté par des photographies en haute résolution de deux décharges pour

lesquelles, les plumes de plasma générées en He sont visiblement plus longues par rapport à celles générées en Ar ($L=30-50$ mm pour le cas d'He et $L=8-20$ mm pour le cas de l'Ar).

Dans le **Chapitre 4** nous allons présenter les résultats obtenus avec différents réacteurs alimentés en régime sinusoïdal. Quatre réacteurs ont été étudiés. Tout d'abord le réacteur R1 sera employé pour effectuer une comparaison entre les deux systèmes. Néanmoins, d'autres configurations DBD similaires seront étudiées à partir de caractéristiques électriques, optiques et thermiques des ondes d'ionisation produites. Différents paramètres du système comme le débit, le type du gaz, l'amplitude (crête-a-crête) de la tension, la fréquence et la géométrie du réacteur seront étudiés. Les réacteurs utilisés sont nommés R3 et R4 (diélectrique en alumine) ainsi que R5 (diélectrique en quartz) (cf. **Section 2.3**).

Chapitre 4

Résultats Expérimentaux en Régime Sinusoïdal

4.1 Introduction

La génération des ondes d'ionisation avec des réacteurs DBD coaxiaux sous-alimentation pulsée a été étudiée et présentée dans le **Chapitre 3**. Les caractéristiques électriques et optiques des ondes d'ionisation ont été étudiées en fonction des différents paramètres du système, comme l'amplitude de la tension, la fréquence, le rapport cyclique, le débit du gaz, les mélanges gazeux et le type de diélectrique. Des résultats intéressants ont été ainsi obtenus, non seulement sur le comportement optique spatiotemporel des ondes d'ionisation guidées, mais aussi sur leur réactivité chimique. Les résultats présentés dans ce nouveau chapitre ont été enregistrés dans le même esprit en étudiant de manière analytique les aspects physicochimiques des ondes d'ionisation générées avec des réacteurs similaires cette fois connectés à une alimentation sinusoïdale. Une comparaison qualitative peut ainsi être effectuée entre ces deux régimes de fonctionnement, pulsé et sinusoïdal.

4.2 Premier réacteur étudié (R1): diélectrique en alumine

Le réacteur R1 (cf. **Section 2.3.1**) est utilisé de nouveau mais cette fois-ci connecté à l'alimentation sinusoïdale. Il s'agit de la même configuration DBD précédemment caractérisée avec l'alimentation pulsée (cf. **Section 3.2**). Ce réacteur a été mis en place pour fonctionner sans encombre avec les deux alimentations. Pour y parvenir, d'autres configurations similaires avaient été initialement développées et testées avec les deux alimentations. Cependant, quelques-unes n'étaient compatibles qu'avec l'alimentation sinusoïdale.

Le réacteur R3 (cf. **Section 4.3**) en est un exemple caractéristique et constitue la première configuration étudiée au début de ce travail de thèse. Bien que fonctionnant sans problèmes en régime sinusoïdal (cf. **Section 4.3**), le réacteur R3 présente des inconvénients thermiques en régime pulsé comme il a été expliqué au **Chapitre 2**. Ces difficultés sont écartées avec le réacteur R1 constitué d'une électrode de masse beaucoup plus courte.

Le gaz utilisé pour le réacteur R1 est l'hélium avec un débit $Q=2$ slm. Les valeurs des paramètres électriques ont été choisies à partir d'études paramétriques assurant la production stable d'ondes d'ionisation suffisamment lumineuses. Ainsi, une plume de plasma laminaire et lumineuse est obtenue ($L \approx 35$ mm) pour $V_{cc}=11.5$ kV (valeur crête-à-crête) et $f=10$ kHz. Une grande reproductibilité électrique est observée sous ces conditions. Cette fenêtre opérationnelle sera donc retenue pour effectuer l'étude électrique et optique du réacteur R1 mais aussi pour utiliser ce réacteur dans le cadre d'applications biomédicales (cf. **Chapitre 5**).

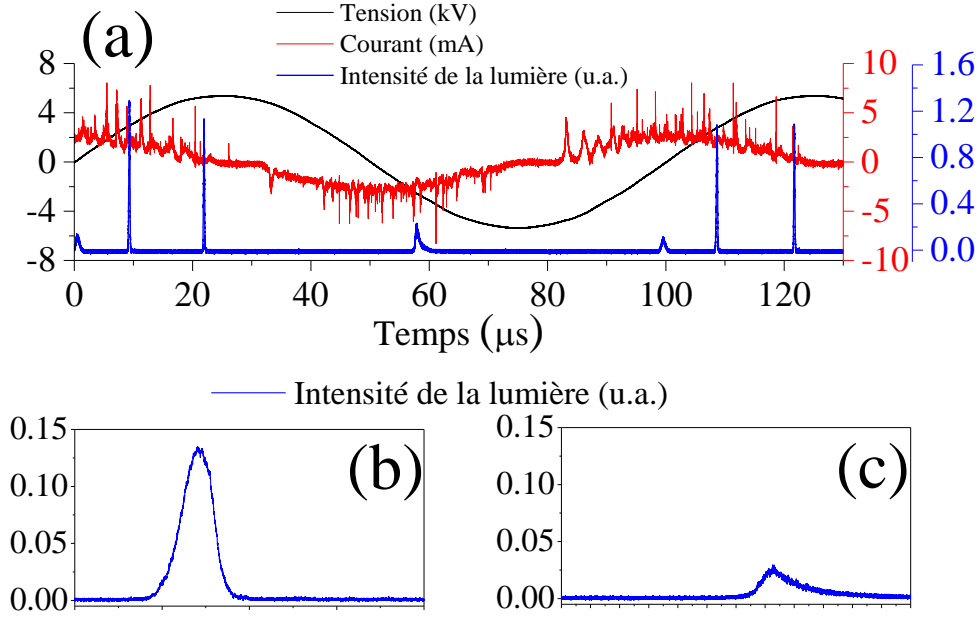


Figure 4.1. (a) Oscillographe instantané typique de signaux électriques sur une période de la tension appliquée. (b)-(c) Impulsions représentatives de la lumière correspondantes respectivement à la pente positive (200 ns/div) et négative (500 ns/div) de la tension. Conditions: $Q=2$ slm, $f=10$ kHz et $V_{cc}=11.5$ kV (valeur crête-à-crête).

La **Figure 4.1** représente des signaux de tension et de courant total du circuit. La tension sinusoïdale est stabilisée et génère un courant formé de deux composantes, à savoir, le courant de déplacement dû à la nature capacitive du réacteur (cf. signal rouge dans la **Figure 4.1(a)** sans les impulsions) et le courant de conduction dû à la formation du plasma entre les électrodes et superposé sur le courant de déplacement (cf. impulsions caractéristiques sur le signal rouge de courant dans la **Figure 4.1(a)**). La forme et le nombre d'impulsions sont différents suivant la pente positive et négative de la tension (signaux bleus dans la **Figure 4.1**).

On peut distinguer toujours sur la **Figure 4.1** une différence importante entre les signaux de la lumière et ceux du courant total du circuit. En fait, les impulsions de la lumière étant enregistrées hors du réacteur, ne peuvent qu'indirectement être reliées aux impulsions du courant car le courant total du circuit et la lumière sont mesurés en différentes positions. Il semblerait donc qu'un régime similaire à celui des streamers soit établi [68,236] suivi par la propagation d'ondes d'ionisation guidées par le tube diélectrique [57,65]. En effet, nous avons deux différentes régions caractéristiques. La première se trouve dans le réacteur entre les électrodes où la plume du plasma est couverte par la surface du diélectrique (cf. tube en alumine). La surface interne du tube n'est

pas lisse, c'est-à-dire que divers points "préférables" existent pouvant contribuer à l'initiation d'une décharge entre les deux électrodes due à un renforcement local du champ électrique. Ces décharges correspondent aux impulsions superposées sur le courant capacitif mesuré. Hors, ce n'est pas le cas pour la partie externe du réacteur (cf. deuxième région) car le tube est alors remplacé par l'air atmosphérique environnant. Comme il sera montré dans la **Section 4.3** à l'aide de manipulations détaillées effectuées avec le réacteur R3, dans cette deuxième région de la propagation, les impulsions PMT sont dues à la formation des ondes d'ionisation guidées par le canal du gaz noble pénétrant dans l'air atmosphérique.

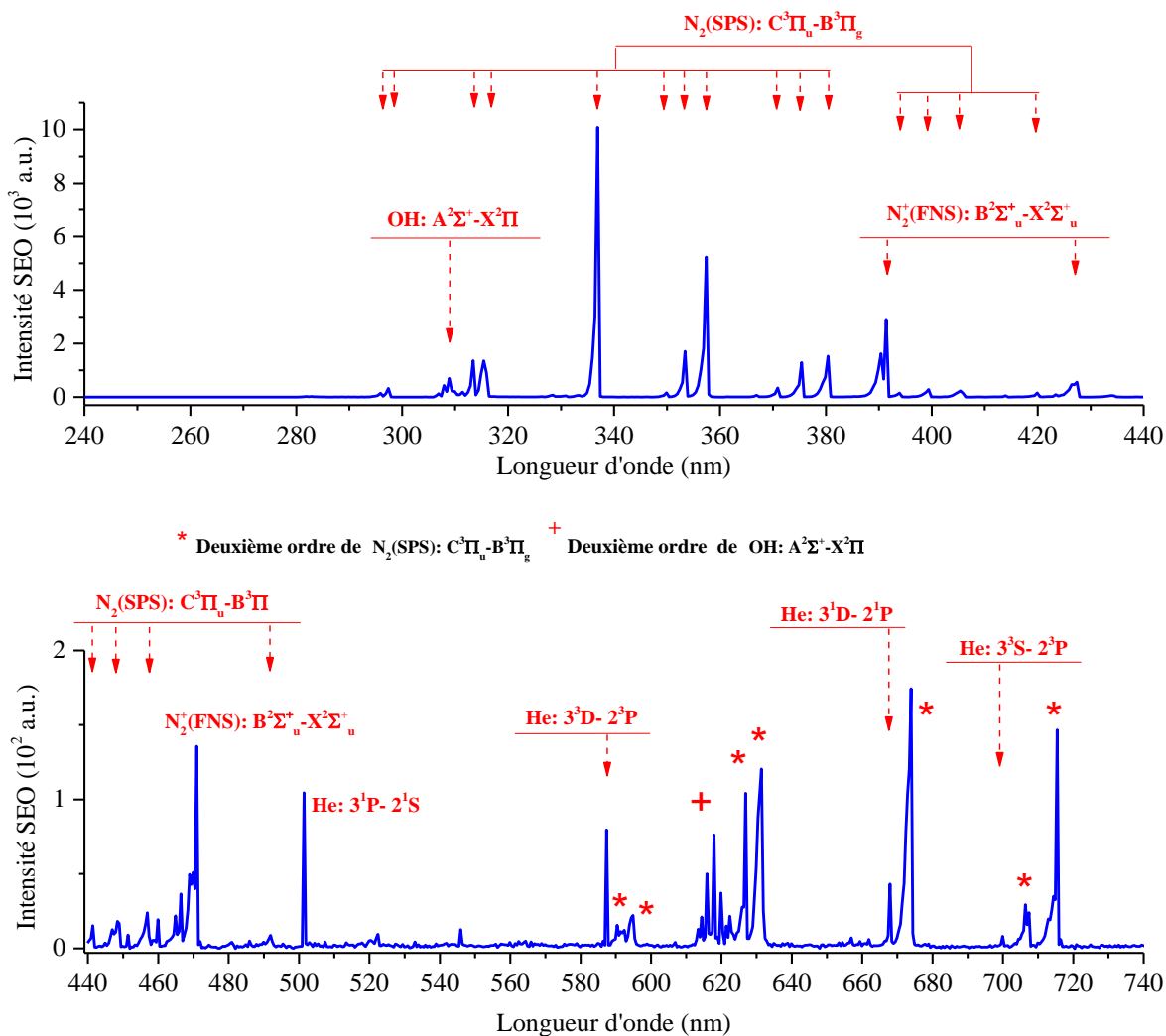


Figure 4.2. Spectre global d'émission optique montrant les espèces principales excitées dans les ondes d'ionisation générées en régime sinusoïdal avec le réacteur R1 sous hélium. La région scannée par la fibre optique correspond à 20 mm à partir de l'orifice de tube. Les symboles $+$ et $*$ représentent de deuxièmes ordres d'émission de l' OH et de $N_2(\text{SPS})$ respectivement.

L'activité lumineuse des ondes d'ionisation est par ailleurs analysée à l'aide de la SEO. D'après la **Figure 4.2**, différentes espèces émissives sont détectées dans la région spectrale 250-750 nm suggérant une riche réactivité chimique. Les transitions suivantes sont identifiées: OH(A-X) à 309 nm, N₂(SPS) (C-B) à 337.13 nm, N₂⁺(FNS) (B-X) à 391.44 nm et He excité (cf. 3¹P-2¹S à 501.5 nm, 3³D-2³P à 587.5 nm, 3¹D-2¹P à 667.8 nm et 3³S-2³P à 706.5 nm) [6,9,29,55,58]. Concernant l'oxygène atomique, couramment excité dans le spectre global de plasmas froids à la pression atmosphérique (cf. transitions ⁵P-⁵S⁰ à 777.53 et ³P-³S⁰ 844.63 nm), il n'est pas détectable ici à cause d'une limitation imposée par la bande passante du monochromateur utilisé (cf. 170-750 nm de gamme spectrale). Cependant il est légitime de supposer sa présence [26,29,30,50]. Les autres transitions identifiées sont indiquées sur la **Figure 4.2**. Parmi les espèces émissives, le monoxyde d'azote, l'hydroxyle et l'oxygène sont très importants pour les applications. En outre, la présence de N₂⁺(FNS) indique la présence d'espèces métastables de He responsables pour la production de l'état excité N₂⁺(B) via le processus d'ionisation Penning à la pression atmosphérique [95].

La comparaison de la **Figure 4.2** avec le spectre global enregistré pour le réacteur R1 en régime pulsé (cf. **Figure 3.6**) montre que la plupart des transitions sont identiques. Sur la **Figure 4.2**, toujours dans les conditions examinées, les émissions des différentes bandes de NO_γ et de N₂(FPS) (cf. précédemment détectées en régime pulsé), sont comparables avec le bruit du fond. Cependant, pour vérifier la validité de ces observations, des expériences spectroscopiques quantitatives doivent être réalisées dans les mêmes conditions pour les deux alimentations (cf. même spectromètre, fibre optique, détecteur de la lumière, mélanges gazeux, etc.).

Celui étant, nous devons signaler que notre choix a tenu compte de la localité des labos (cf. Pau et Patras). Le réacteur R1 représente une bonne référence pour évaluer la compatibilité des deux alimentations avec différentes applications (cf. **Chapitre 5**).

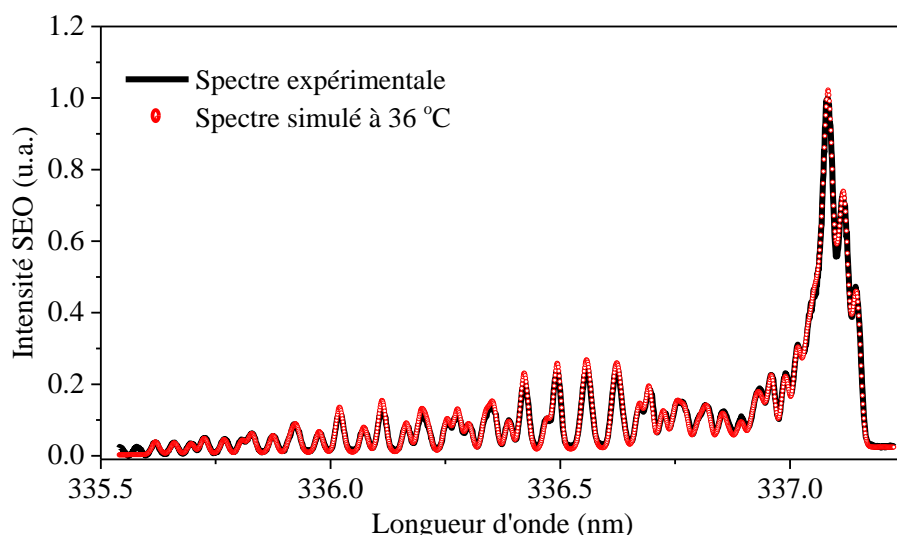


Figure 4.3. *Distribution rotationnelle expérimentale (résolution 1 pm) du second système positif de l'azote ($N_2(\text{SPS})$) comparé avec sa structure simulée pour l'estimation de la température rotationnelle. La région scannée par la fibre optique correspond à 20 mm à partir de l'orifice du tube. Conditions de manip: $Q=2$ slm, $f=10$ kHz et $V_{cc}=11.5$ kV (valeur crête-à-crête).*

Enfin, comme ce réacteur est spécialement désigné pour des applications biomédicales, une estimation de la température du gaz est tout d'abord indispensable afin de justifier notre choix. Pour y parvenir, la structure rotationnelle expérimentale de $N_2(\text{SPS})$ (cf. transition $C^3\Pi_u(v'=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v''=0)$) à 337.13 nm) est ajustée avec sa structure simulée correspondante selon la méthode expliquée dans les chapitres précédents (cf. **Figure 4.3**). Le spectre expérimental est enregistré avec la meilleure résolution possible (cf. 1 pm). Ainsi, une température de 36°C est mesurée, tout à fait dans la gamme de valeurs utiles pour la biomédecine (cf. <40°C). Des valeurs similaires sont en outre mesurées pour OH (cf. transition $A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=0)$ à 309 nm) et d'autres transitions vibrationnelles de l'azote, $(v'=1) \rightarrow (v''=0)$ à 315.93 nm, $(v'=0) \rightarrow (v''=1)$ à 357.69 nm et $(v'=0) \rightarrow (v''=2)$ à 380.49 nm. Notons que ces espèces sont dominantes dans le spectre global d'émission des ondes d'ionisation (cf. **Figure 4.2**). Ainsi, il est tout à fait justifié de dire que le plasma généré est bien froid. Nous rappelons ici que la résolution finie du monochromateur joue un rôle important sur la procédure d'ajustement des structures rotationnelles et, bien sûr, sur les valeurs de la température rotationnelle calculées. Une fois que la structure rotationnelle est enregistrée avec une meilleure résolution, la température calculée est plus proche de la réalité. Ceci a été vérifié ici seulement dans le cas du $N_2(\text{SPS})$ en enregistrant sa structure rotationnelle avec une moins bonne résolution de 0.01 nm. Les valeurs obtenues ont été presque deux fois plus élevées. Nous nous permettons alors de considérer que les valeurs plus élevées de la température

rotationnelle calculées pour le réacteur R1 en régime pulsé (cf. **Figure 3.26**), peuvent être finalement plus basses.

4.3 Deuxième réacteur étudié (R3): diélectrique en alumine

Pour les différents plasmas froids rapportés dans la bibliographie sous forme de « jets » à la pression atmosphérique (cf. **Chapitre 1**), le plasma généré ressemble à une plume lumineuse continue. Cependant, il est maintenant connu que ce type de plasma est composé d'ondes discrètes d'ionisation se propageant à des vitesses supersoniques. Comme il a été déjà discuté au **Chapitre 1**, ce mécanisme physique de propagation d'"ondes d'ionisation guidées" est généralement accepté malgré les nombreuses appellations proposées pour ce phénomène physique.

Dans l'étude ci-après, nous analysons différentes décharges produites par un réacteur DBD coaxial fonctionnant dans hélium et à la pression atmosphérique. Deux décharges sont formées simultanément, une DBD radiale (perpendiculairement à l'axe du tube) et une décharge axiale composée des ondes d'ionisation guidées (dans l'axe du tube). Nous tiendrons compte de l'écoulement hydrodynamique de l'hélium dans le réacteur à partir d'une simulation numérique. Ensuite, nous étudierons les plasmas produits par les ondes d'ionisation dans le jet d'hélium à l'air ambiant et obtiendrons des paramètres clés pour la plupart des applications (par exemple, espèces réactives de l'oxygène et de l'azote). L'étude sera réalisée à l'aide de techniques électriques et optiques. Les caractéristiques spatio-temporelles sont mesurées pour le plasma et le gaz lui-même et ainsi, le terme "ondes d'ionisation guidées" sera justifié. Enfin, l'étude de la réactivité chimique et de la température du gaz le long de la propagation des ondes d'ionisation, représentera un objectif important de ce travail.

Le montage expérimental du réacteur R3 a été donné au **Chapitre 2** (cf. **Section 2.3.2**). Il s'agit de la première configuration étudiée uniquement avec le système sinusoïdal pour des raisons expliquées dans la **Section 4.2**. Cependant il présente le même principe de construction que les réacteurs étudiés en régime pulsé (cf. R1 et R2) ce qui rend les résultats obtenus valables pour ces configurations également. Le gaz de travail est l'hélium (N50) tandis que les paramètres du système sont réglables dans les gammes suivantes : $Q=0-2$ slm, $V_{cc}=4-11$ kV et $f=7-18$ kHz.

4.3.1. Observations macroscopiques

La **Figure 4.4(a)** illustre l'aspect visible de différentes décharges produites avec le réacteur R3. En observant l'image, trois régions sont distinguables. La première région concerne une décharge

DBD radiale générée en hélium entre les deux électrodes dans le tube céramique (pour une meilleure observation de la DBD radiale, un trou circulaire a été ouverte sur l'électrode externe comme il est montré sur la **Figure 4.4(b)**). La deuxième région s'étale entre la pointe affûtée du fil de tungstène (cf. électrode interne connecté à l'haute tension) et la fin du tube céramique. Dans cette deuxième région, une décharge d'hélium est guidée par la surface du tube diélectrique. Dans la troisième région, une décharge en hélium/air est générée à travers le canal d'hélium dans l'air ambiant.

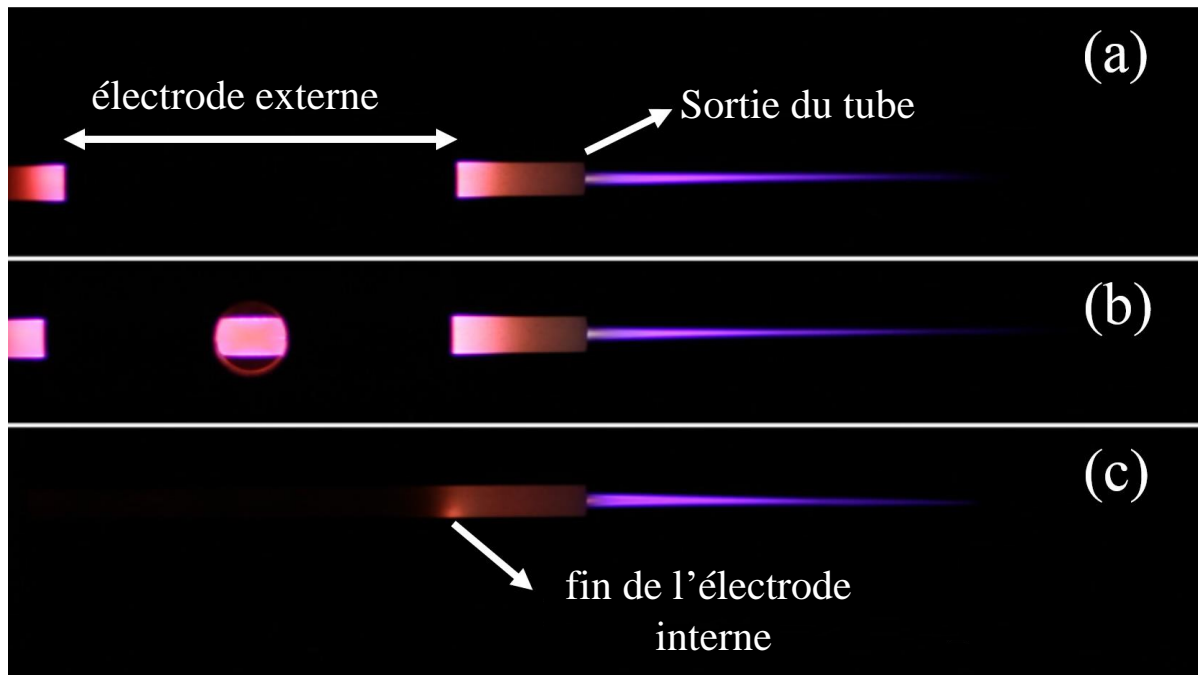


Figure 4.4. Photographies (ISO 400, 1/15 s, $f/2$) indiquant la distinction entre la décharge DBD radiale et les ondes d'ionisation guidées. (a) système basé sur la configuration DBD. (b) système basé sur la configuration DBD avec l'électrode externe percée pour une simple observation de la région DBD. (c) système avec l'électrode interne; l'électrode externe connectée à la masse a été enlevée.

Dans la **Figure 4.4(c)** (cf. configuration à une électrode), la décharge DBD est pratiquement annulée en retirant l'électrode externe de la configuration coaxiale. Bien que la décharge DBD contribue aux caractéristiques de la décharge hélium/air (voir résultats ci-dessous), la **Figure 4.4(c)** soutiendrait l'idée que nous sommes en présence d'ondes d'ionisation guidées se propageant dans l'air et non en présence d'une post-décharge DBD. Cet état physique est très similaire à une décharge couronne qui s'initierait entre une électrode pointue et une masse virtuelle due à la forte valeur du champ électrique local. Cette distinction entre post-décharges DBD et ondes d'ionisation

guidées a déjà été proposé par notre groupe basé sur des résultats expérimentaux et numériques [102]. Dans la plupart des systèmes "jet de plasma" rapportés, ces ondes d'ionisation sont guidées par des surfaces diélectriques dans des gaz vecteurs de faible coefficient d'ionisation (par rapport à l'air pour le même champ électrique réduit) « jetés » dans l'air ambiant. Ainsi, le terme "jet" doit être rapporté au gaz vecteur et non au plasma lui-même.

4.3.2. Détermination de la fenêtre d'opération du réacteur pour les études optiques microscopiques

Tout d'abord, des photographies haute résolution de la plume du plasma sont réalisées dans différentes conditions expérimentales (cf. **Figure 4.5**). Nous découvrons ainsi les paramètres optimaux du système assurant la plus longue propagation des ondes d'ionisation dans l'hélium/air.

En bref, dans le domaine des paramètres choisis, la propagation est principalement influencée par l'amplitude de la tension et le débit du gaz alors qu'elle reste pratiquement in affectée par le changement de la fréquence. Plus spécifiquement, en mesurant la longueur de propagation des ondes d'ionisation, nous obtenons les graphiques de la **Figure 4.6** pour laquelle, les valeurs $V_{cc}=11$ kV et $Q=2$ slm apparaissent optimales. Concernant la fréquence, les valeurs comprises entre 7 et 15 kHz n'influent pas la longueur de propagation tandis qu'au-delà de 15 kHz une légère diminution est notée. En outre, dans la **Section 4.3.6**, il sera montré expérimentalement que le gaz devient plus chaud aux larges fréquences ce qui n'est pas souhaitable particulièrement pour les applications biomédicales. Selon ces observations, la fenêtre opérationnelle optimale du système pour la production d'une longue plume de plasma est fixée à : $V_{cc}=11$ kV, $Q=2$ slm et $f=10$ kHz. Notons que pour vérifier ces résultats, la longueur de propagation a également été mesurée à l'aide du PMT 2 (cf. **Figure 2.10**).

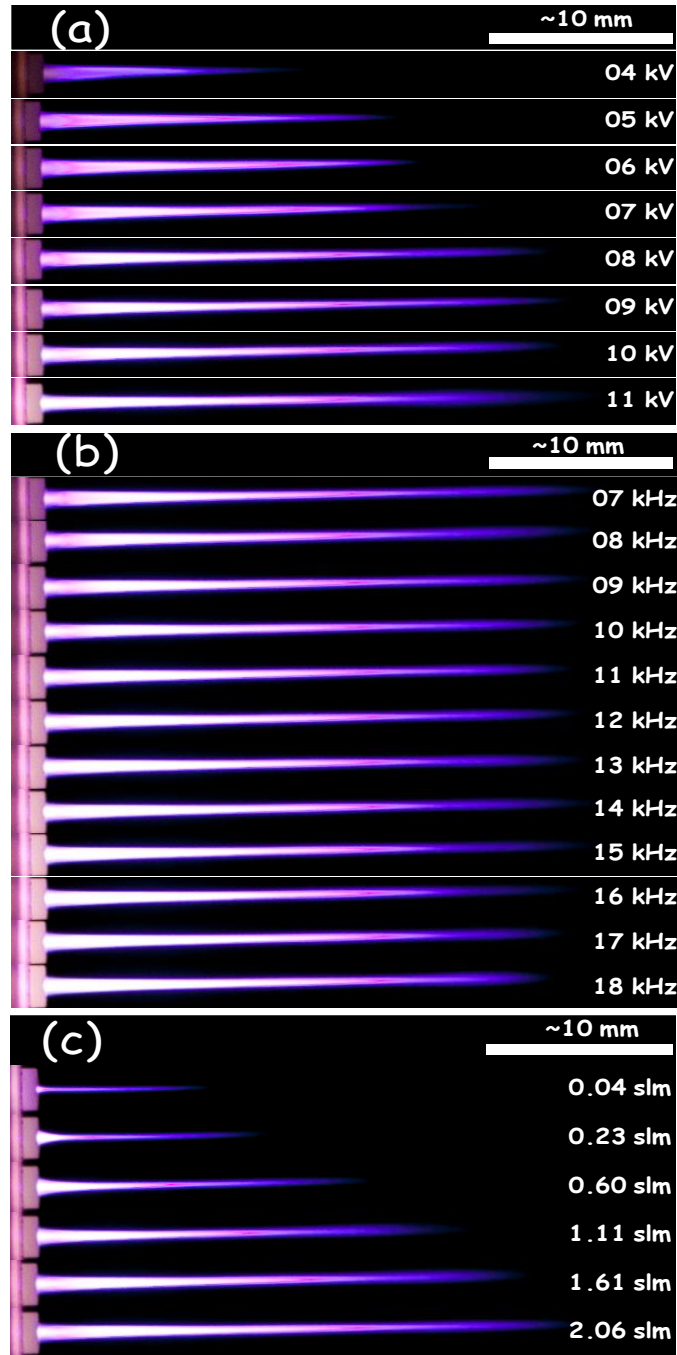


Figure 4.5. Photographies (ISO 400, 1.6 s, $f/3.5$) des ondes d'ionisation générées en He pur pour de différentes (a) amplitudes crête-à-crête de la tension ($f=10$ kHz et $Q=2$ slm), (b) fréquences ($V_{cc}=11$ kV et $Q=2$ slm) et (c) débits du gaz ($f=10$ kHz et $V_{cc}=11$ kV).

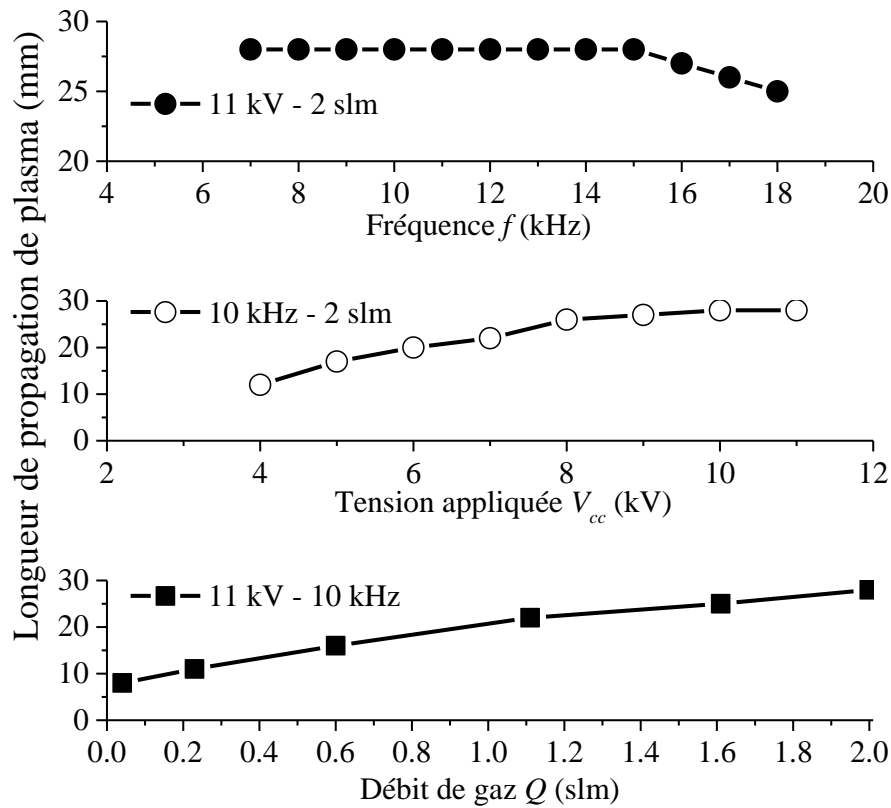


Figure 4.6. Influence des paramètres du système sur la longueur de propagation des ondes d'ionisation.

4.3.3. Caractéristiques des ondes d'ionisation guidées

Le montage expérimental utilisé pour étudier les caractéristiques spatio-temporelles des ondes d'ionisation a été décrit au **Chapitre 2** (cf. **Figure 2.10** / **Section 2.3.2.2**). La **Figure 4.7** présente des signaux typiques de la tension et du courant total du circuit (cf. système DBD) mesuré à l'électrode externe du réacteur avec la sonde de courant 1 (cf. **Figure 2.10** / **Section 2.3.2.2**). De plus, la même figure illustre la lumière PMT et le courant des ondes d'ionisation pour la configuration à une électrode (interne) mesuré avec la sonde de courant 2 (cf. **Figure 2.10** / **Section 2.3.2.2**). Il est souligné que les signaux ne sont pas moyennés sur l'oscilloscope afin d'éviter des artefacts sur les signaux du courant et du PMT. Sur les **Figures 4.7(a)** et **4.7(b)**, la FO 1 (cf. **Figure 2.10** / **Section 2.3.2.2**) reçoit la lumière issue des 2 premiers mm de la plume de plasma (largeur de la zone=2 mm, $z'=1$ mm), tandis que la FO 2 (cf. **Figure 2.10** / **Section 2.3.2.2**) reçoit la lumière émise par une zone de 2 mm le centre de laquelle se trouve à une distance $z'=6$ mm, c'est-à-dire, $\Delta z'=5$ mm.

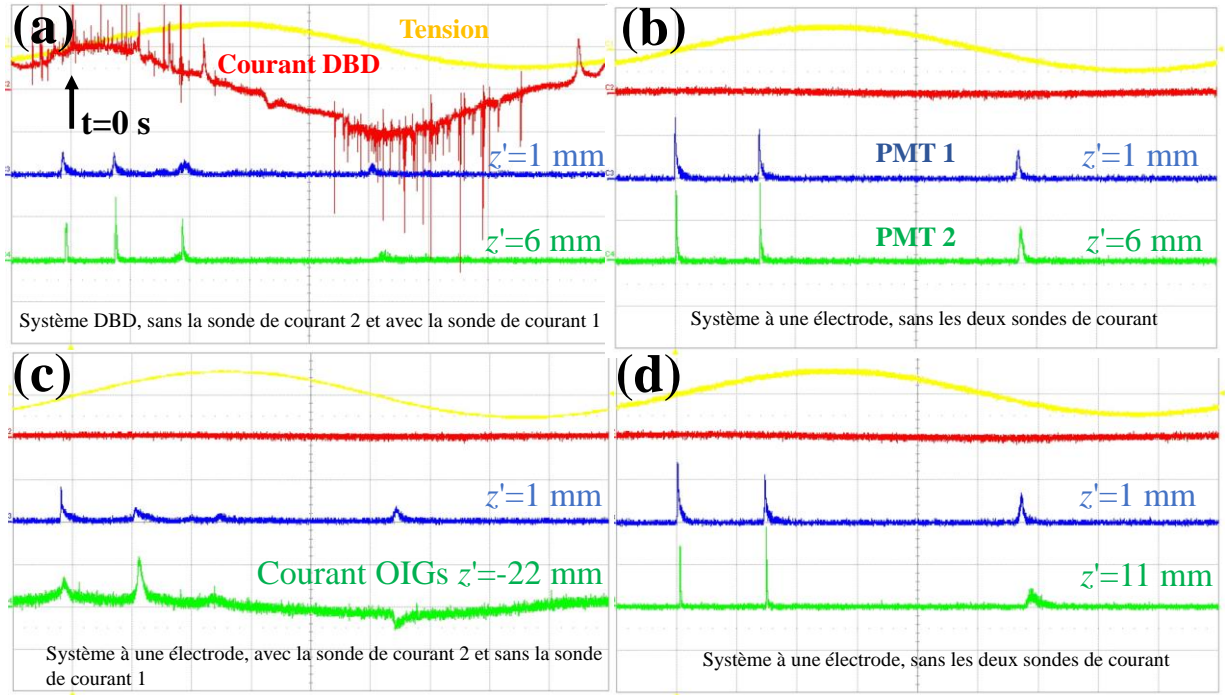


Figure 4.7. (a)–(d) Signaux typiques de la tension (couleur jaune, 10 kV/div), de courant totale du circuit (système DBD, couleur rouge, 10 mA/div), de la lumière totale (intégrée par rapport à la longueur d'onde, couleurs bleu et vert, 500 mV/div) et du courant des ondes d'ionisation guidées (système à une électrode, juste pour (c), 2 mA/div) sur une période de la tension (10 μ s/div). Le symbole z' représente la distance à partir de l'orifice du tube. Conditions de manip: $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

Concernant le système DBD, pendant la montée de la tension (couleur jaune dans la **Figure 4.7(a)**), de nombreuses impulsions PMT sont détectées. En fait, selon les conditions choisies, de trois jusqu'à cinq impulsions peuvent être générées comme il est illustré sur la **Figure 4.8**. L'observation des signaux correspondants au voisinage de l'orifice du tube montre une séquence de petites impulsions. Leur intensité augmente le long de l'axe z (cf. **Figures 4.7(a)** et **4.7(b)**). Ce phénomène reflète une amplification de photons en raison de l'excitation du gaz au cours de la génération d'une avalanche d'électrons qui propagent vers l'anode. La situation rappelle une décharge de streamer dirigée vers la cathode due aux avalanches secondaires développés à partir d'une avalanche primaire critique (réf. 256, p. 260). La comparaison de ces impulsions avec le courant de la DBD (cf. couleur rouge) montre qu'elles sont bien différentes. Ceci indiquerait donc la formation de deux décharges séparées, la DBD radiale et les ondes d'ionisation guidées axiales, comme il est indiqué sur la **Figure 4.4**. L'hypothèse de la formation des ondes d'ionisation guidées

est encore supportée par les signaux de la **Figure 4.7(b)** pour laquelle l'électrode externe (connectée à la masse) a été retirée. Nous observons que, sous les mêmes conditions électriques avec la **Figure 4.7(a)** (cf. système DBD), les mêmes signaux PMT sont enregistrés dans le cas du système à une électrode. Bien que cette étude soit consacrée à la caractérisation du système DBD et même si le retrait de l'électrode externe peut affecter les caractéristiques du plasma (cf. ci-dessous), l'étude parallèle de cette configuration à une électrode aidera beaucoup à l'interprétation des résultats.

L'acquisition du courant des ondes d'ionisation en présence de la DBD n'est pas fiable car il est comparable avec le bruit de fond. Ainsi, sur la **Figure 4.7(c)**, l'émission optique du système à une électrode est comparée directement avec la tension et le courant axial des ondes d'ionisation mesuré avec la sonde de courant 2 comme il est expliqué au **Chapitre 2** (cf. **Section 2.3.2**). Une corrélation remarquable est établie entre les impulsions lumineuses et le courant des ondes d'ionisation pendant une période de la tension. La **Figure 4.7(c)** illustre des faibles impulsions de courant des ondes d'ionisation avec des valeurs de crête ≤ 0.5 mA, c'est-à-dire, beaucoup plus faibles que le courant de la DBD. Ainsi, chaque impulsion lumineuse (cf. **Figures 4.7(a)** et **4.7(b)**) correspond au début d'une impulsion positive de courant attribué à une onde d'ionisation (cf. les électrons se déplacent vers l'orifice du tube, selon l'orientation de la sonde de courant).

Concernant la densité de charge de chaque onde d'ionisation proche de l'orifice du tube, une approximation peut être faite à partir de la formule: $n=J/ev_d$ ou J représente la densité de courant d'électrons estimée à partir de la valeur crête d'une impulsion de courant (~ 0.5 mA) et une section transversale définie par l'orifice du tube [$\pi \cdot (0.114/2)^2$ cm²], e représente la charge d'électron et v_d représente la vitesse de dérive considérée proche à la vitesse de propagation de l'onde d'ionisation (cf. 10^6 cm/s, voir ci-dessous). Ce calcul donne une densité $n \approx 3 \times 10^{11}$ cm⁻³.

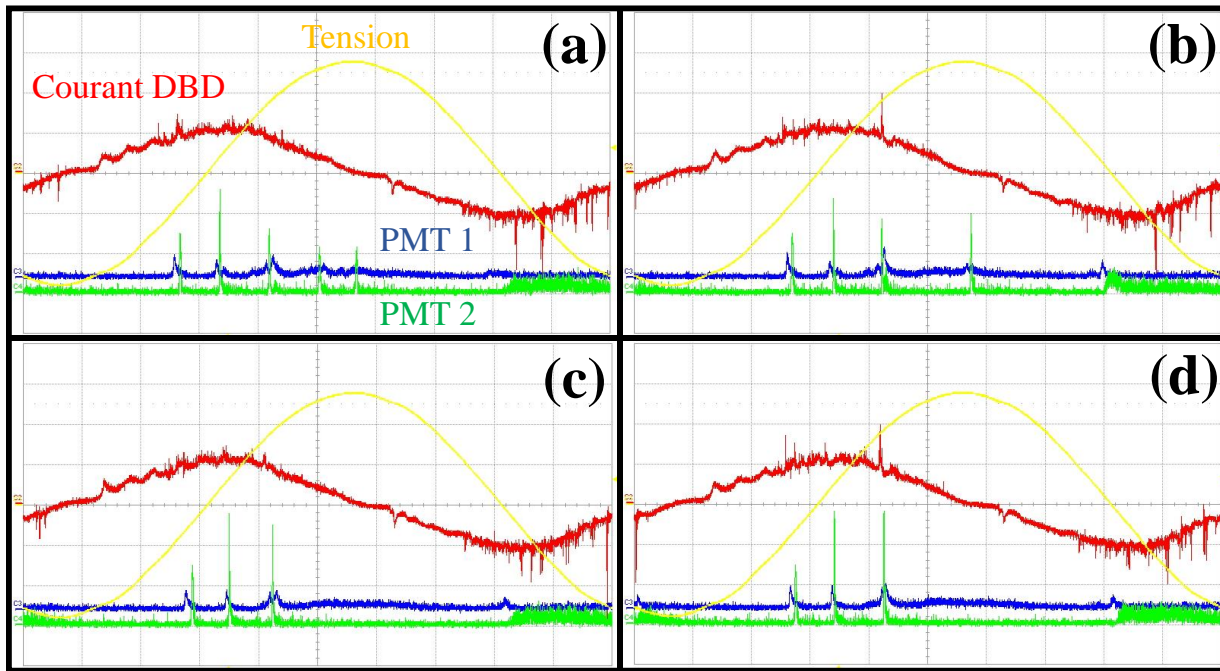


Figure 4.8. (a)–(d) Signaux typiques de la tension (couleur jaune, 2 kV/div), de courant du système DBD (couleur rouge, 10 mA/div) et de la lumière totale (intégrée par rapport à la longueur d’onde) des ondes d’ionisation mesurée par le PMT 1 (couleur bleu, 200 mV/div, positionné à 1 mm par rapport à l’orifice de tube) et le PMT 2 (couleur vert, 200 mV/div, positionné à 9 mm par rapport à l’orifice de tube) sur une période de la tension (10 μ s/div). Dans ce cas, la sonde de courant 2 est seulement utilisée pour mesurer le courant total circuit (cf. système DBD) tandis que la sonde de courant 2 (cf. Figure 2.10) n’est pas utilisée. Conditions de manip: $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

En se reportant aux **Figures 4.7-4.8**, la première onde d’ionisation (cf. la première petite impulsion) se propage moins vite que les autres. Pour clarifier cette différence, une analyse du système DBD est faite sur les **Figures 4.9(a)** et **4.9(b)** où les caractéristiques optiques des deux premières ondes d’ionisation (cf. les deux premières impulsions) sont comparées.

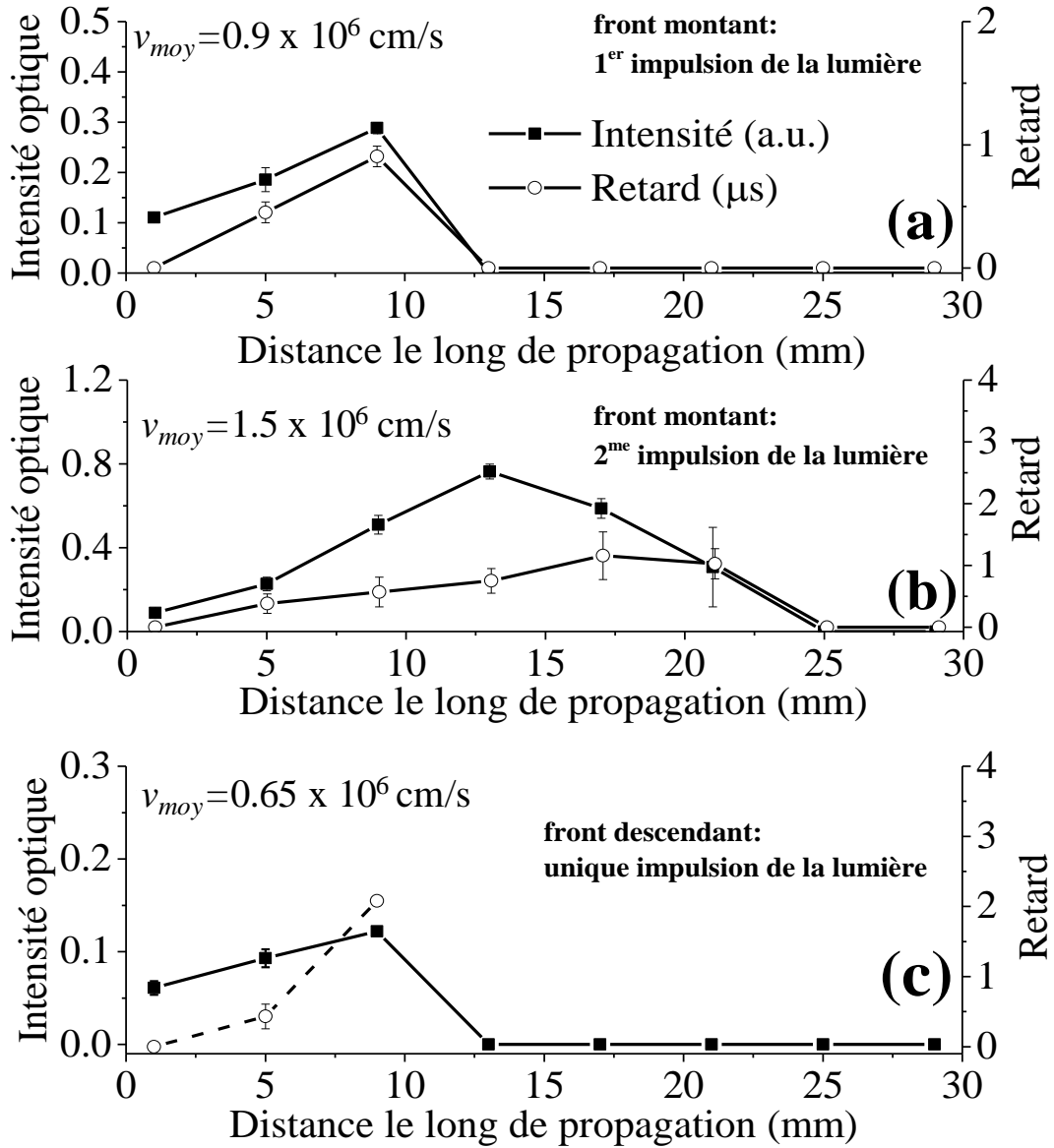


Figure 4.9. Variation de l'intensité de l'émission optique et du retard le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation pour (a) la première et (b) la seconde impulsion de la lumière apparus sur la pente positive de la tension, et (c) pour l'impulsion de la lumière unique apparue sur la pente négative de la tension. Une zone de 2 mm est scannée par chaque fibre optique. Les points expérimentaux et les barres d'erreur correspondent à la valeur moyenne et l'écart type respectivement obtenues pour cinq expériences indépendantes. Conditions : $V_{cc}=11 \text{ kV}$, $f=10 \text{ kHz}$ et $Q=2 \text{ slm}$.

Pour chaque impulsion, l'évolution spatiale de deux quantités est considérée et montré dans la **Figure 4.9**, à savoir l'intensité maximale et le retard du signal du PMT 1 par rapport à celui du PMT 2. En fixant la distance entre les deux PMTs et en mesurant le retard de leurs signaux nous

pouvons déduire une vitesse moyenne de propagation pour chaque onde d'ionisation. Ainsi, la première impulsion qui est détectée pour ~ 10 mm se propage avec une vitesse moyenne de $\sim 0.9 \times 10^6$ cm/s (cf. 9 km/s) (cf. **Figure 4.9(a)**). La seconde impulsion est pratiquement détectable pour une double distance et elle se propage avec une vitesse moyenne plus élevée de $\sim 1.5 \times 10^6$ cm/s (cf. 15 km/s) (cf. **Figure 4.9(b)**). Bien qu'un travail supplémentaire soit nécessaire pour obtenir une explication, deux raisons peuvent être évoqués pour expliquer ces différences: (i) la valeur instantanée de la tension appliquée est différente pour les deux impulsions et (ii) l'existence d'un canal contenant des espèces chargées et excitées préalablement formé par la première onde d'ionisation ce qui bénéficie à la propagation des ondes ultérieures. En outre, la présence de l'électrode externe du système DBD affecte ces impulsions. En se référant sur la **Figure 4.7(b)**, lorsque l'électrode DBD est enlevée (configuration à une électrode), les ondes d'ionisation dirigées vers la cathode apparaissent stables et les signaux sont décalés vers la droite (comparer avec la **Figure 4.7(a)**). La situation change lorsque la sonde blindée de courant (cf. sonde de courant 2 sur la **Figure 2.10**) est placée coaxialement avec le tube diélectrique pour mesurer le courant des ondes d'ionisation (cf. **Figure 4.7(c)**). Les deux ondes d'ionisation apparaissent à nouveau plus tôt tandis qu'une troisième faible onde apparaît comme sur la **Figure 4.7(a)**. Ainsi, une DBD virtuelle parasite est éventuellement formée. En raison de la proximité de la sonde de courant sur les ondes d'ionisation, des interférences importantes peuvent être induites comme il est rapporté par d'autres groupes [53] qui placent la sonde coaxialement, en face du tube capillaire.

Pendant la demi-période négative de la tension (cf. **Figure 4.7(a)**) nous détectons seulement une impulsion PMT. Celle-ci apparaît étroite à proximité de l'orifice du tube (cf. $z'=1$ mm) tandis que plus loin (par exemple pour $z'=6$ mm), elle dégénère en une structure de faible intensité et de longue durée. Celle-ci est disparue pour des distances plus grandes (généralement pour $z' > 10$ mm) (cf. **Figure 4.7(c)**). Des observations qualitatives identiques sont faites même sans la présence de la DBD (**Figures 4.7(b)** et **4.7(d)**). Sur la **Figure 4.7(c)**, cet éclair correspond à une impulsion négative de courant de l'onde d'ionisation et ainsi les électrons se déplacent vers l'extérieur du tube à partir de son orifice. D'après les **Figures 4.7(a)-(d)**, les photons se déplacent également vers l'extérieur du tube puisque le signal du PMT 2 est en retard par rapport à celui du PMT 1. Pour cette impulsion, la vitesse moyenne de propagation est inférieure à celles estimées pour les autres ondes d'ionisation correspondant à la partie positive de la tension et elle obtient une valeur de $\sim 0.65 \times 10^6$ cm/s (cf. 6.5 km/s, **Figure 4.9(c)**).

Les observations ci-dessus nous permettent de faire deux hypothèses: i) soit nous avons un phénomène de type streamer dirigé vers l'anode ou ii) nous avons une libération de la charge

déposée sur la surface du diélectrique. Selon la première hypothèse, étant donné que le fil de tungstène est désormais alimenté négativement, les électrons sont attirés par une anode virtuelle (la masse). Ils suivent les lignes du champ électrique divergeant les unes des autres (alors que dans le cas où le fil est entraîné positivement ils convergent sur les lignes de champ (cf. réf. 256, p.338)), induisant une excitation diffusante et plus faible en dehors du tube. Selon la seconde hypothèse, on pourrait prévoir que nous observons la libération des électrons accumulés sur la surface du diélectrique quand la tension appliquée change de positif à négatif [66,68,257]. Hors, dans notre cas, l'électrode recouverte par le diélectrique n'est pas connectée à la haute tension. Par conséquent, cette impulsion lumineuse unique est attribuée à une onde d'ionisation dirigée vers l'anode.

Pour supporter encore les résultats des paragraphes antérieurs, le calcul du profil de vitesse du gaz neutre à la sortie du tube est réalisé à partir d'une étude numérique sur le flux hydrodynamique d'He. L'influence de la présence du filament interne et de l'allumage du plasma ne sont pas prises en compte pour cette étude. L'analyse du modèle hydrodynamique est hors de contexte de la thèse présente. Cependant, ses points basiques sont présentés dans l'**Annexe 4**. En comparant donc les vitesses de propagation mesurées à partir de la lumière des impulsions (cf. $\sim 10^6$ cm/s) avec la vitesse du gaz (cf. ~ 65 m/s, **Annexe 4**), elles sont deux à trois ordres de grandeur plus élevées. Ainsi, le courant et les impulsions lumineuses de la **Figure 4.7**, peuvent raisonnablement être attribués aux ondes d'ionisation et non aux post décharges DBD. Ce que nous observons finalement, est un jet de gaz (cf. l'hélium pour notre cas) qui sort du tube céramique avec une vitesse de ~ 65 m/s, déplaçant l'air atmosphérique et fournissant un canal avec un meilleur coefficient d'ionisation pour la propagation d'ondes d'ionisation avec une vitesse de $\sim 10^4$ m/s ($\sim 10^6$ cm/s). Cela peut facilement expliquer pourquoi une tension et un débit plus élevé (toujours dans la plage de paramètres expérimentaux examinés) conduisent à des trajets de propagation plus longs (cf. **Annexe 4 / Figure 4.1**), ce qui a d'ailleurs été également observé pour les réacteurs R1 et R2 en régime pulsé (cf. **Figure 3.2** et **Figure 3.28**). Un débit plus élevé fournit un canal d'hélium plus long dans l'air atmosphérique tandis que l'augmentation de la tension provoque plus facilement des ionisations/excitations.

Enfin, il serait intéressant de comparer les vitesses de propagation mesurées ici avec quelques valeurs rapportées dans la bibliographie pour quelques dispositifs. Pour les systèmes caractérisées avec la terminologie de « balles de plasma » nous avons: (i) une vitesse maximale de 150 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension) [38] (voir aussi la référence [69] où le mécanisme de streamer est adopté pour ce système), (ii) 7-48.7 km/s (haute tension sinusoïdale) [50], (iii) 70-530 km/s et maximum 40 km/s pour les plasmas dirigés vers l'anode et la cathode

respectivement (impulsions oscillantes de haute tension) [97], (iv) une vitesse maximale de 220 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension) [46], (v) maximum 5000 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension) [37] et (vi) une vitesse moyenne de 17.5 km/s pour les balles positives et 3.9 km/s pour les balles négatives (haute tension sinusoïdale) [53]. Concernant les rapports où le streamer a été adoptée comme mécanisme de propagation (même si certains d'entre eux utilisent le terme balle de plasma): (i) maximum 130 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension) [56], (ii) maximum 110 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension) [66], (iii) maximum à l'ordre de 100 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension—résultats simulés) [57], (iv) ~100 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension—résultats numériques) [67], (v) 7-66 km/s (haute tension sinusoïdale) [68], (vi) max 150 km/s (impulsions rectangulaires de haute tension) [69]. Nous constatons que les vitesses obtenues sont dans une vaste gamme. Ces valeurs sont fortement dépendantes de la forme de la haute tension (pulsé ou sinusoïdale). Les vitesses mesurées dans ce travail sont dans la gamme présentée ci-dessus. Finalement, la vitesse ne peut pas constituer un critère pour classer ce type de plasma et leur donner une dénomination spécifique comme celles de "balle de plasma" ou de "streamer".

4.3.4. Réactivité chimique des ondes d'ionisation guidées

Le spectre global de l'émission optique (UV-visible) des ondes d'ionisation le long du trajet de propagation est présenté sur les **Figures 4.10(a)-(c)**. En plus des raies atomiques de l'hélium (cf. gaz vecteur), les émissions suivantes sont observées : OH(A-X) à 309 nm, le second système positif (SPS) de N₂ à 337.13 nm (cf. N₂(C-X)), le premier système négatif (FNS) de N₂⁺ à 391.44 nm (cf. N₂⁺(B-X)), la raie H_β à 486.1 nm et la raie H_α à 656.3 nm. Les autres transitions liées aux états principaux des espèces précédentes sont indiquées dans l'**Annexe 1**.

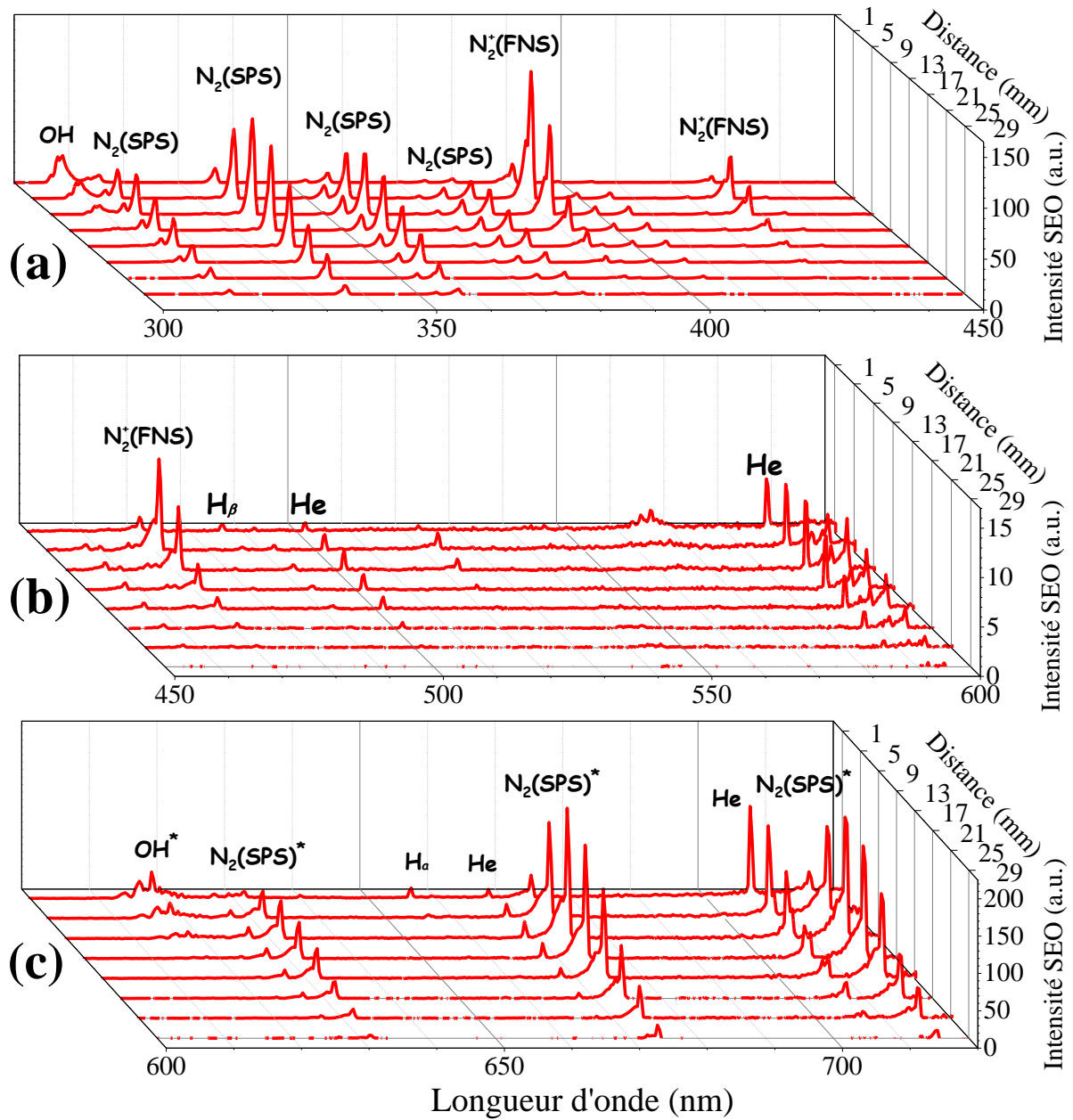


Figure 4.10. Différents spectres de l'émission optique le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. La résolution spatiale (largeur de la zone) est de 2 mm tandis que chaque spectre représente la valeur moyenne de deux expériences indépendantes. Les étoiles indiquent les seconds ordres de l'émission. Conditions : $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

Concernant l'oxygène atomique excité à 777.53 nm (cf. transition $^5P-^5S^0$) et les autres raies de l'oxygène au-delà de 777.53 nm provenant principalement de l'interaction des ondes d'ionisation avec l'air atmosphérique, elles ne sont pas détectables en raison d'une limitation

expérimentale imposée par le réseau de diffraction du spectromètre et peuvent malgré cela être également excitées. (cf. réponse spectrale: 170-750 nm).

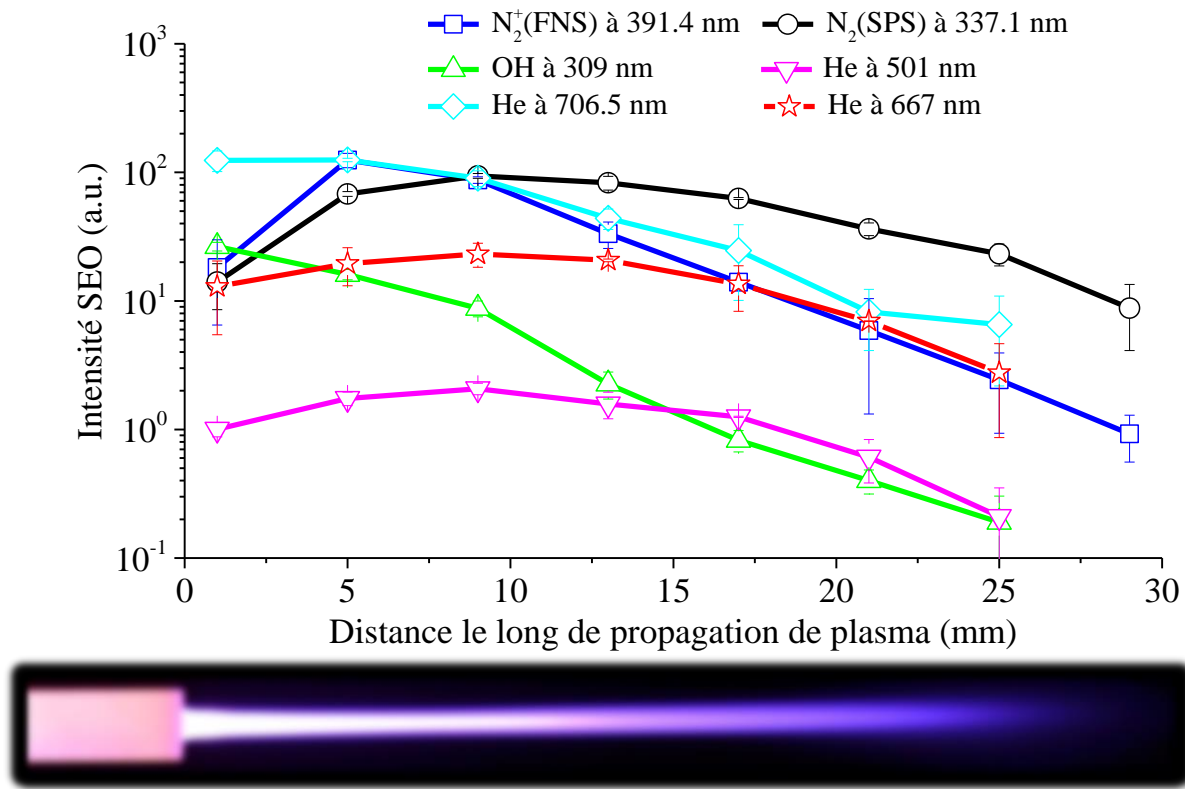
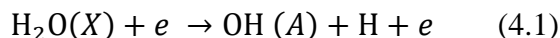


Figure 4.11. Intensité de l'émission optique des espèces excitées prédominantes en fonction de la distance à partir de l'orifice du tube. La résolution spatiale (largeur de la zone) est de 2 mm tandis que chaque spectre représente la valeur moyenne de deux expériences indépendantes. Conditions de manip: $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

Sur la **Figure 4.11**, l'intensité SEO des états excités dominants est illustrée le long du trajet de propagation. Afin d'expliquer ces profils, nous devons garder à l'esprit le concept indiqué dans la **Section 4.3.3**. Les ondes d'ionisation se propagent dans un jet de gaz noble (cf. l'hélium) pénétrant dans l'air atmosphérique. Pendant leur propagation, la production et la perte des espèces sont régies par différents mécanismes examinés en dessous.

- OH(A)

À l'interface air/hélium (cf. $z'=0$), une forte intensité est enregistrée pour les radicaux OH et elle diminue rapidement en fonction de la distance. Le mécanisme principal possible pour la production de OH(A) est l'excitation dissociative de l'eau par impact électronique directe:



Ce processus peut être rapide, même si la concentration de l'eau dans l'air est faible. Le principal canal de perte de cet état est la collision par N₂ et O₂ le long du trajet de propagation, la perte par He étant négligeable [218].

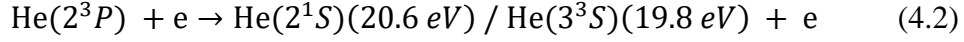
- N₂(C)

Le processus principal responsable de l'occupation de l'état N₂(C) devrait être l'impact électronique direct [67] tandis que O₂, N₂ et He agissent comme extincteurs. Le même processus pourrait être valable pour les états He(3¹P), He(3³D) et He(3¹D). L'intensité d'émission pour tous ces états est maximisée autour de $z'=9$ mm, similairement à la première impulsion lumineuse de la **Figure 4.9**. En outre, ces quatre états excités restent assez intenses pendant toute la trajectoire des ondes d'ionisation (~30 mm), le N₂(C) restant dominant. Il est alors supposé que l'émission de N₂(C) est liée à la propagation d'une avalanche d'électrons. La température de rotation de N₂(C) est dans notre cas beaucoup plus élevée (cf. 368-384 K) que la température ambiante dépendant fortement des conditions expérimentales (voir **Sections 4.3.5-4.3.6**).

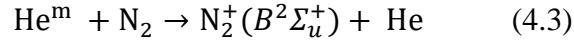
- N₂⁺(B)

En plus de l'impact électronique direct, d'autres voies de création possibles doivent être évoquées. L'intensité de N₂⁺(B) est maximisée pour $z'=5$ mm et, comme il sera montré dans le paragraphe suivant, sa température (cf. 456 K) est plus élevée que celle de OH(A) et de N₂(C). Dans les DBDs réalisées en mélanges hélium-azote à une pression 1 bar, la température rotationnelle de N₂⁺(B) dépend de la pression partielle de l'azote et elle augmente jusqu'à 600 K pour une pression partielle de l'azote élevée [99]. Sur la **Figure 4.10**, l'He (cf. 3³S à 706.5 nm) présente une forte intensité presque constante pour les 5 premiers mm. Il pourrait donc être produit à l'intérieur du réacteur par impact électronique direct. Dans les 5 premiers mm, N₂⁺(B) augmente rapidement tandis qu'il décroît lorsque He(3³S) diminue. He(3³S) émet à 706.5 nm

en raison de la transition $\text{He}(3^2S) \rightarrow \text{He}(2^3P)$. Le dernier état de cette transition peut être considéré comme une source d'états métastables énergétiques d'après



tandis que $\text{N}_2^+(B)$ correspond à un niveau d'énergie plus faible de 18.7 eV [95,228]. Cela peut alors donner lieu à l'ionisation Penning:



La perte de l'état $\text{N}_2^+(B)$ dépend des taux de processus émissif $\text{N}_2^+(B) \rightarrow \text{N}_2^+(X) + hf$ et de la collision par N_2 et O_2 le long du trajet de propagation [77,99], la collision par He étant négligeable [227]. L'intensité de la transition de l'hélium à 501.5 nm (cf. 3^1P-2^1S) est ~50 fois inférieure tandis qu'elle est maximisée plus loin ($z'=9$ mm). Des résultats similaires sont également valables pour les transitions identifiées à 587.5 et 667.8 nm (non présentés dans la **Figure 4.11**).

4.3.5. Température du gaz le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation

Pour estimer la température du gaz en fonction de la distance, les structures rotationnelles de OH (cf. $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ à 309 nm), de N_2 (SPS) (cf. $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ à 337.13 nm) et de N_2^+ (FNS) (cf. $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_u^+$ à 391.44 nm), sont enregistrées le long de l'axe propagation des ondes d'ionisation (cf. **Figure 4.12**). La température rotationnelle de OH est évaluée à 376 K (cf. 103°C pour une zone de 5 mm scannée avec la fibre centrée à $z'=7.5$ mm). Concernant la transition (0)-(0) du N_2 (SPS) et les autres transitions (1)-(0) à 315.93 nm et (0)-(1) à 357.69 nm (non montrées ici), des valeurs entre 368 et 384 K sont obtenues (toujours dans une zone de 5 mm avec la fibre centrée à $z'=7.5$ mm). Finalement, la température rotationnelle de N_2^+ (FNS) est évaluée à 456 K (cf. 183°C pour une zone de 5 mm scannée avec la fibre centrée à $z'=7.5$ mm). Cette dernière valeur est bien plus élevée que celles de OH et de N_2 (SPS) impliquant la participation de la réaction 4.3 sur l'excitation de N_2^+ (FNS).

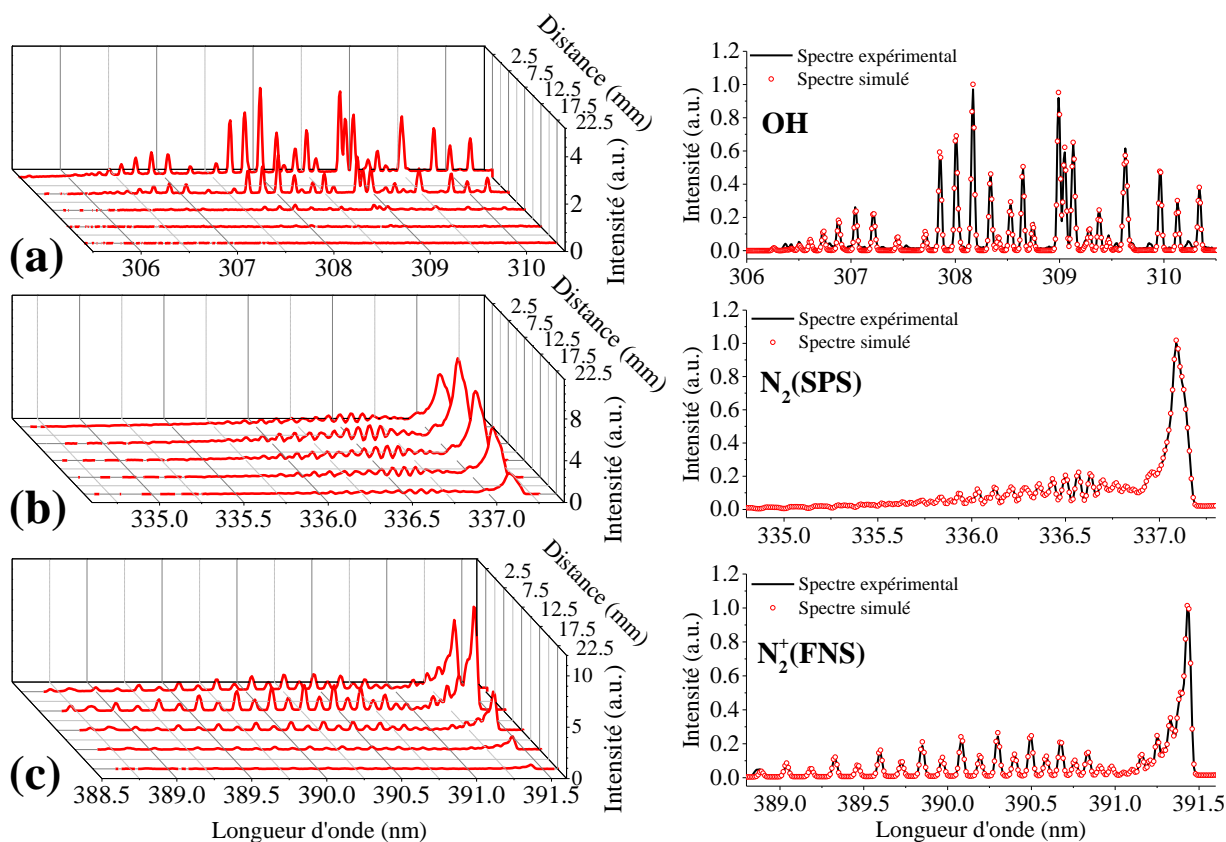


Figure 4.12. *Partie gauche: Distributions rotationnelles (résolution 0.01 nm) le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation. (a) OH à 309 nm, (b) N₂(SPS) à 337.13 nm et (c) N₂⁺(FNS) à 391.44 nm. Pour chaque espèce, la distribution expérimentale est ajustée avec celle simulée (voir exemples représentatifs à droite de l'image) pour déterminer la température rotationnelle. Conditions : V_{cc}=11 kV, f=10 kHz, Q=2 slm.*

La **Figure 4.13** représente l'évolution des températures rotationnelles de OH, de trois émissions du N₂(SPS) et du N₂⁺(FNS), en fonction de la position le long de l'axe de propagation. Pour OH et N₂(SPS) on obtient une température rotationnelle relativement constante proche de 375 K (cf. 102°C). Par contre, la température de N₂⁺(FNS) est bien supérieure, proche de 455 K (cf. 182°C). Les valeurs obtenues au-delà des distances présentées sur la **Figure 4.13** sont retirées en raison des incertitudes imposées par la faible intensité des spectres rotationnels expérimentaux. Étant donné que les espèces neutres de OH et de N₂ sont dominantes dans le spectre global des ondes d'ionisation (cf. **Figure 4.10**), on peut donc supposer que la température du gaz est proche de 100°C. Cette valeur élevée est attribuée à la longue dimension de l'électrode externe du système DBD (cf. 30 mm) et la relativement haute conductivité thermique de l'alumine (cf. 26-35 Wm⁻¹K⁻¹).

¹ à 20°C). Il faut considérer de plus la faible libération de chaleur en raison du corps en Plexiglas^R. Tout ceci implique une augmentation de température importante au niveau du réacteur R3.

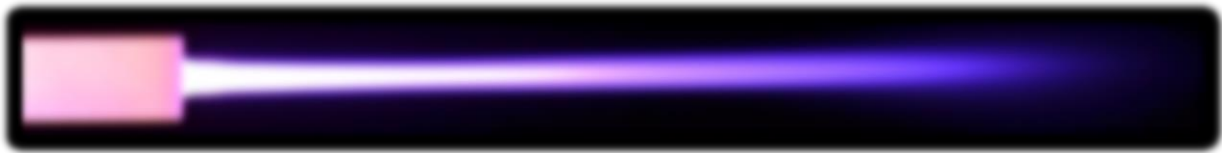
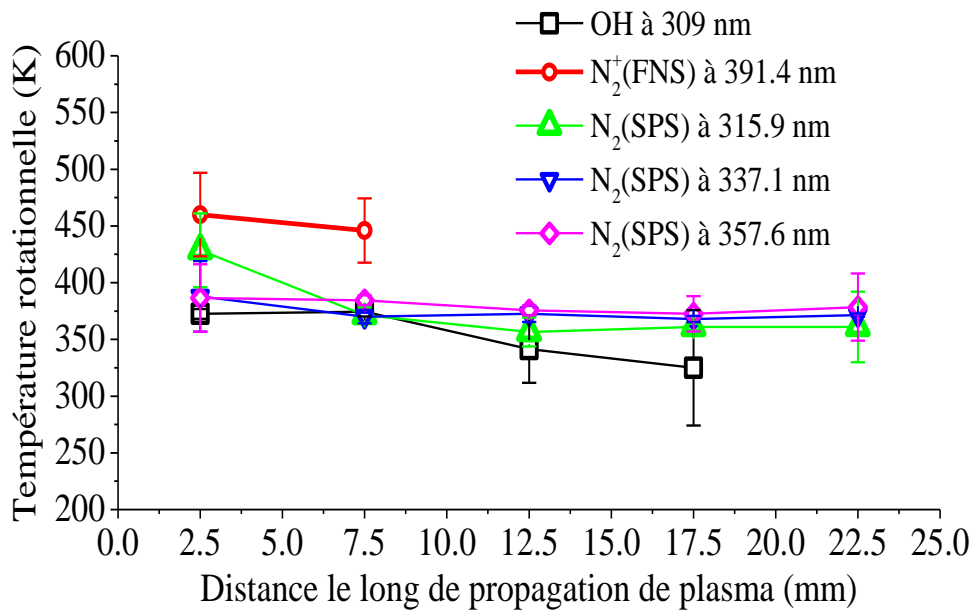


Figure 4.13. Température rotationnelle des espèces dominantes excitées en fonction de la distance à partir de l'orifice du tube. La résolution spatiale (largeur de la zone) est 5 mm. Les points expérimentaux et les barres d'erreur correspondent à la valeur moyenne et l'écart type respectivement obtenus avec deux expériences indépendantes. Conditions de manips: $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

4.3.6. Dépendance de la température du gaz avec les paramètres du système

Afin d'estimer l'impact des paramètres du système sur la température du gaz, la bande rotationnelle de N₂(SPS) à 337.13 nm est maintenant étudiée. Les résultats obtenus sont illustrés dans le **Tableau I**. La température s'élève quand l'amplitude (crête-à-crête) de la tension augmente de 7 jusqu'à 11 kV. En outre, une variation de la fréquence de 10 jusqu'à 18 kHz induit une augmentation importante sur la température. En revanche, un effet de "refroidissement" est obtenu en changeant le débit du gaz de 1 jusqu'à 2 slm. Les variations obtenues pour ce réacteur sont représentatives et apportent des informations importantes pour la conception d'autres configurations similaires. Par

exemple, des températures beaucoup plus faibles ont été obtenues (pour les mêmes espèces) avec un réacteur conçu pour des applications biomédicales (cf. réacteur R1, **Section 4.2**). Ce faisant, le réacteur R1 peut fonctionner sans problème avec les deux alimentations. Ces résultats préliminaires montrent donc que les paramètres du système affectent la température du gaz qui peut être ajustée en fonction des applications spécifiques. Ceci est vérifié par les résultats obtenus avec les réacteurs R4 et R5 pour lesquels une étude thermique est réalisée (**Section 4.4**).

Tableau I. Température rotationnelle de N₂(SPS) à 337.13 nm pour de valeurs extrêmes de paramètres du système.

Tension (kV)	Température rotationnelle (K)	Fréquence (kHz)	Température rotationnelle (K)	Débit du gaz (slm)	Température rotationnelle (K)
7	336±4 (63 °C)	10	370±6 (97 °C)	1.1	396±11 (123 °C)
11	370±6 (97 °C)	18	461±3 (188 °C)	2	370±6 (97 °C)

4.4 Troisième réacteur étudié (R4): diélectrique en alumine

Dans la **Section 4.3**, le réacteur R3 a été employé pour réaliser une étude des caractéristiques lumineuses spatio-temporelles des ondes d'ionisation. Bien que le plasma soit apparu comme une plume continue à l'œil, nous avons démontré que dans une période de la tension appliquée, des impulsions discrètes sont générées. Chacune de ces impulsions correspond à une onde d'ionisation guidée par le tube diélectrique puis par le canal formé par le gaz noble dans l'air ambiant. Pour confirmer ces résultats, nous utilisons dans ce paragraphe une caméra ICCD de haute vitesse permettant une étude optique spatio-temporelle des « balles de plasma ». Cette méthode est appliquée dans différents travaux réalisés à partir d'alimentations impulsionnelles ou sinusoïdales [9,38,49,50,55,56,58,66,69,81,84,117,204]. Le réacteur R4 est employé ici comme source plasmagène. L'électrode extérieure cylindrique est complètement enlevée (cf. **Figure 2.13**).

4.4.1. Observation des balles du plasma avec une caméra ICCD – Caractéristiques optiques spatio-temporelles

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier la lumière émise par les ondes d'ionisation à l'extérieur du réacteur avec une caméra ICCD, a été décrit au **Chapitre 2** (cf. **Section 2.3.3.2**). Toutes les unités périphériques installées sont importantes pour le déclenchement de la caméra et la capture des différentes photographies de la décharge à l'échelle de la nanoseconde. Ainsi, nous sommes capables de vérifier si la voie visible du plasma se compose de structures discrètes semblables avec des petites « balles » se déplaçant avec des vitesses à l'ordre de 10^6 cm/s (cf. **Section 4.3.3**). La procédure de synchronisation de l'ensemble du matériel et les résultats obtenus avec la caméra sont décrits dans cette section.

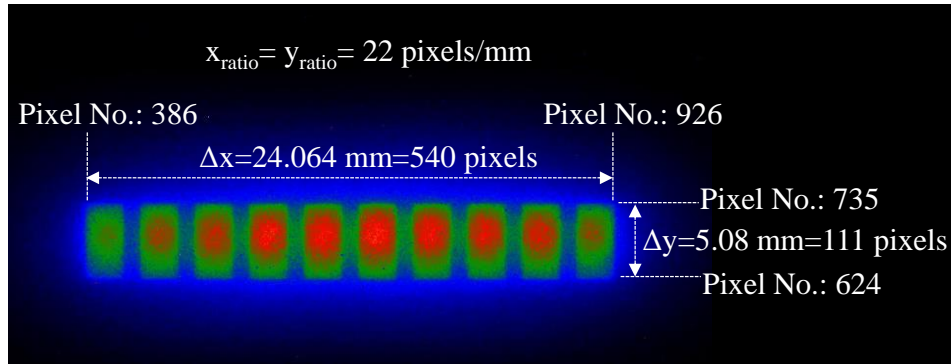


Figure 4.14. Représentation de la région réelle de propagation des ondes d'ionisation à l'extérieur du tube à partir du logiciel de la caméra ICCD et à l'aide d'une source lumineuse (DEL). En connaissant les dimensions de la source, le rapport pixels/mm peut être utilisé pour déterminer ensuite la position de balles du plasma aux différents instants de propagation.

Avant tout, la région réelle de propagation des ondes d'ionisation correspondant à l'extérieur du tube (cf. l'air ambiant), doit être représentée clairement sur l'écran du logiciel de la caméra. Pour y parvenir, une source lumineuse de type DEL (cf. Diode Emettrice de Lumière) est d'abord placée à la place de la décharge comme il est indiqué sur la **Figure 4.14**. Pour obtenir une image nette de la source DEL, la caméra est équipée avec une lentille focalisant (Edmund Optics® 47-395, 200 mm distance focale, VIS-NIR). Connaissant les dimensions de la source DEL, le nombre de pixels sur le logiciel de l'ICCD correspondant à un millimètre de l'espace réel de propagation, peut ainsi être déterminé (cf. rapport pixels/mm). Nous trouvons un rapport égal à 22 pixels/mm.

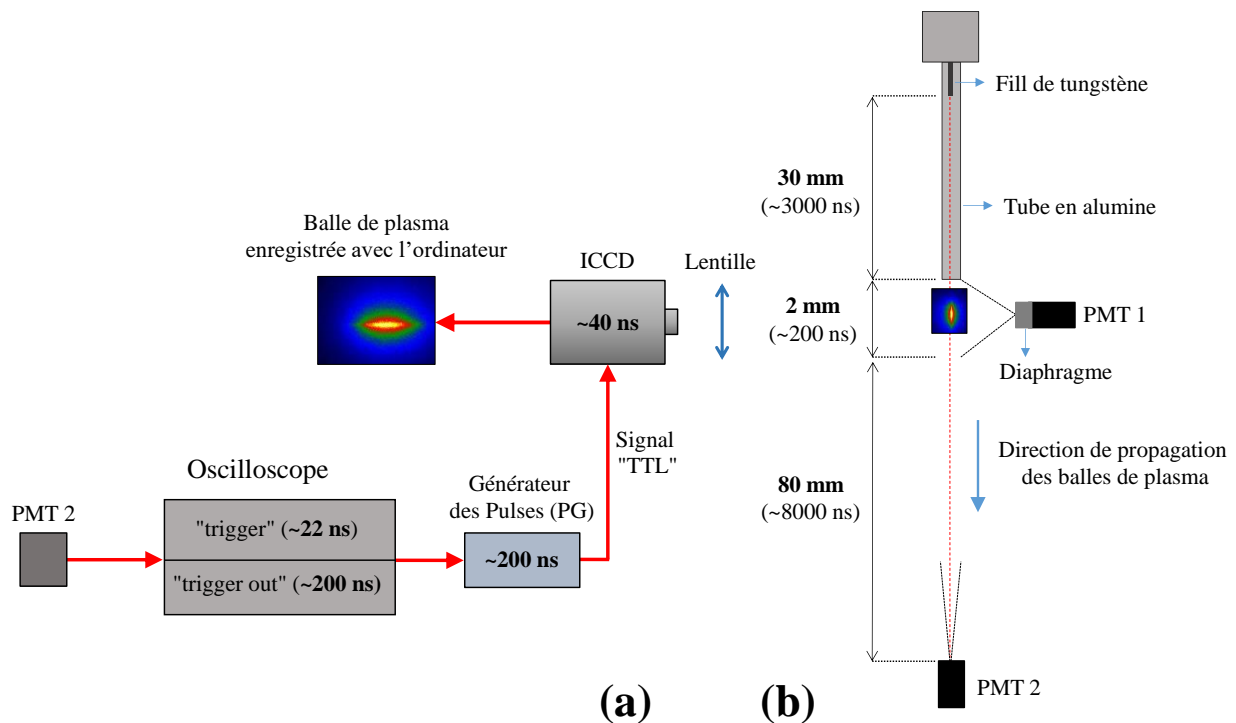


Figure 4.15. (a) Schéma expérimental contenant les unités périphériques employées pour atteindre la synchronisation de la caméra et (b) Configuration du matériel utilisé pour capter des balles de plasma pendant leur propagation dans l'air ambiant. En regardant une balle ayant une vitesse de $\sim 10^6$ cm/s, les temps nécessaires pour qu'elle traverse les différents espaces indiqués dans la partie (b) de l'image, sont donnés entre parenthèse.

Ensuite pour réaliser la procédure de synchronisation des unités périphériques avec la caméra, il faut assurer que l'ICCD commence à prendre différentes photographies avant l'apparition de la lumière dans l'air atmosphérique. Nous avons besoin pour cela d'un signal de référence pour amorcer la caméra. Dans ce but, ni la tension ni le courant peuvent être utilisés. En fait, comme il a été observé à l'aide d'un PMT, les impulsions de la lumière du plasma présentent une variabilité importante par rapport aux signaux électriques. Dû à ce caractère aléatoire de la lumière, la capture de l'activité lumineuse à l'extérieur du tube avec l'ICCD est impossible. Remarquons que dans la **Section 4.3.2**, les impulsions du PMT ont été corrélées avec la lumière émise par les « balles » de plasma. Ainsi, la seule solution possible pour réussir un amorçage propre de l'ICCD, est de focaliser directement sur la lumière de la décharge analysée à l'aide du PMT.

La **Figure 4.15(a)** illustre le schéma expérimental des éléments nécessaires pour atteindre un amorçage de l'ICCD basé sur la lumière du plasma. Avec un tel dispositif, il est possible de s'affranchir des problèmes reliés avec l'aspect aléatoire des impulsions lumineuses comme il est

montré plus bas. Tout d'abord il faut tenir compte du retard caractéristique nécessaire pour la réponse de l'ensemble du matériel. On note sur la **Figure 4.15(a)** qu'un retard total de ~ 500 ns est obtenu. Considérons maintenant une balle de plasma générée au niveau du fil de tungstène (cf. 30 mm derrière la sortie du tube). Pendant ~ 500 ns elle couvre une distance de ~ 5 mm dans le tube tandis qu'elle doit traverser encore ~ 25 mm (cf. ~ 2500 ns) jusqu'à la sortie. Ainsi, si la lumière pouvait être détectée dans la céramique, il serait possible d'enregistrer différentes photographies à l'extérieur du tube. En fait, comme il sera expliqué dans le paragraphe suivant, ceci est faisable à l'aide d'un deuxième PMT.

La lumière émise par le plasma est donc enregistré avec deux PMTs installés comme indiqué sur la **Figure 4.15(b)**. Le premier (cf. PMT 1) est fixé directement après la sortie du tube céramique couvrant une zone de 2 mm à l'aide d'un diaphragme spécifique. Ainsi nous connaissons l'instant pour lequel la lumière sort dans l'air atmosphérique. Nous pouvons alors régler la caméra pour capter des photographies avant ce moment. Pour la création d'un propre signal de référence, le PMT 2 permet de capter l'activité lumineuse provenant de tout l'axe de propagation visible du plasma (cf. dans et dehors le tube). Par conséquent, son signal apparaît plus tôt sur l'écran de l'oscilloscope et est plus épais par rapport ceci du PMT 1 (cf. **Figures 4.16, 4.18 et 4.20**). Enfin, nous remarquons que le PMT 1 ne serait pas une bonne solution pour générer un propre signal de référence car, pendant ~ 500 ns, nous perdons déjà une région de ~ 5 mm traversée par une balle de plasma (cf. vitesse $\sim 10^6$ cm/s) ce qui n'est pas souhaitable.

Pour résumer la méthodologie de la synchronisation suivie (cf. **Figure 4.15**), nous pouvons distinguer les étapes suivantes: a) après la détection de l'activité lumineuse dans le tube, le PMT 2 génère une impulsion avec un délai de 22 ns (cf. $t=0$), b) l'oscilloscope répond en produisant un signal de déclenchement (cf. "trigger out") envoyé au générateur de pulses (PG) avec un délai de 200 ns, c) le PG produit un signal TTL (cf. «gate») qui pose la caméra en mode d'attente avec un délai de ~ 240 ns. Ainsi, l'ICCD est prête à capter différentes photographies du plasma à l'air atmosphérique. Pour enregistrer chaque photographie, un signal de déclenchement doit être généré par son propre circuit selon des conditions fournies par le logiciel de la caméra (cf. **Figures 4.16, 4.18 et 4.20**). Pendant la durée totale (cf. ~ 500 ns), la balle a donc couvert une distance de ~ 5 mm tandis qu'elle doit traverser encore ~ 25 mm (cf. ~ 2500 ns) jusqu'à la sortie du tube.

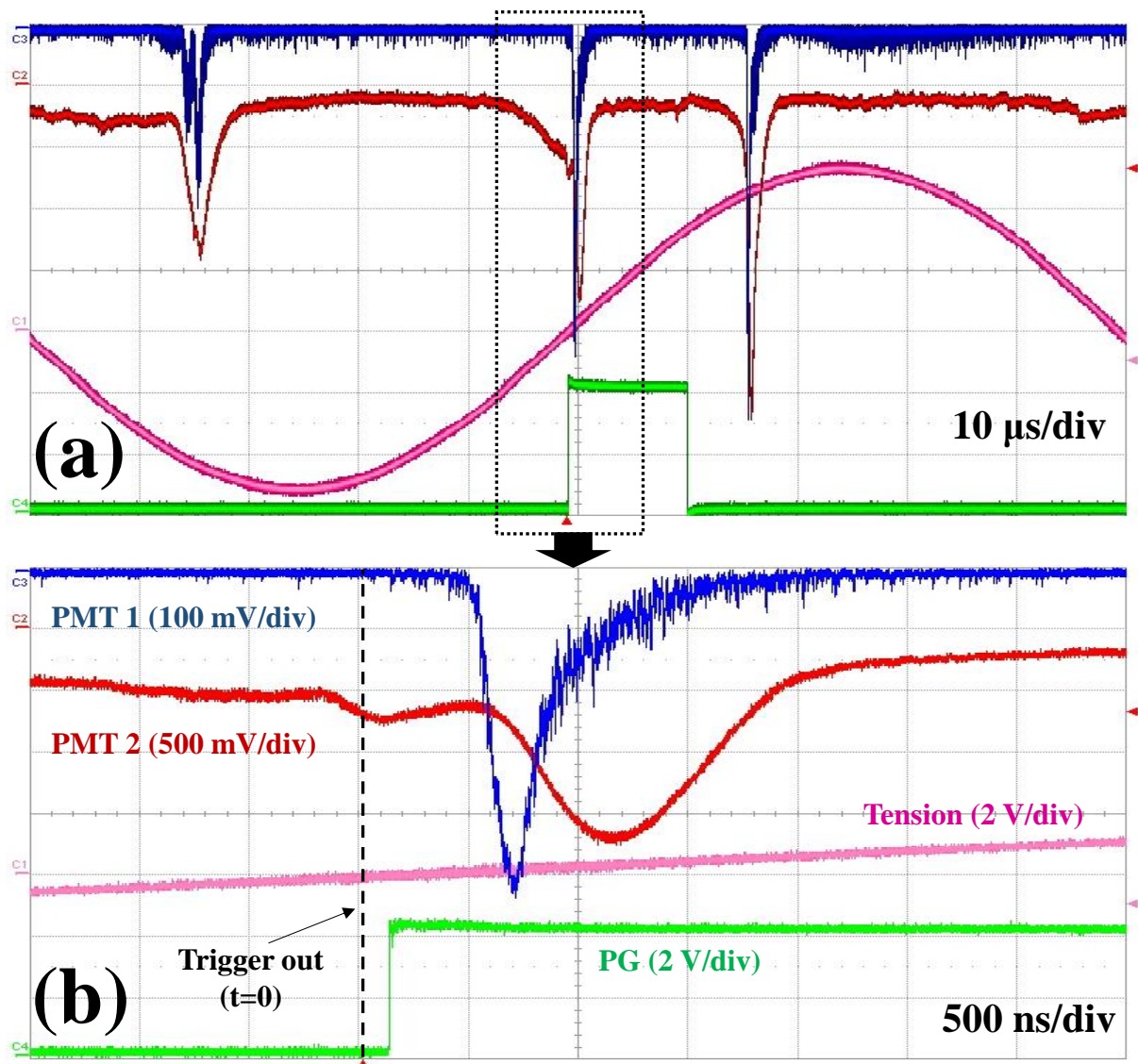


Figure 4.16. Signaux typiques de la tension, du PMT 1 (observation latérale), du PMT 2 (observation axiale) et du générateur des impulsions (cf. «gate») utilisées pour enregistrer la propagation de la première balle du plasma avec la caméra. Conditions de manip: $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

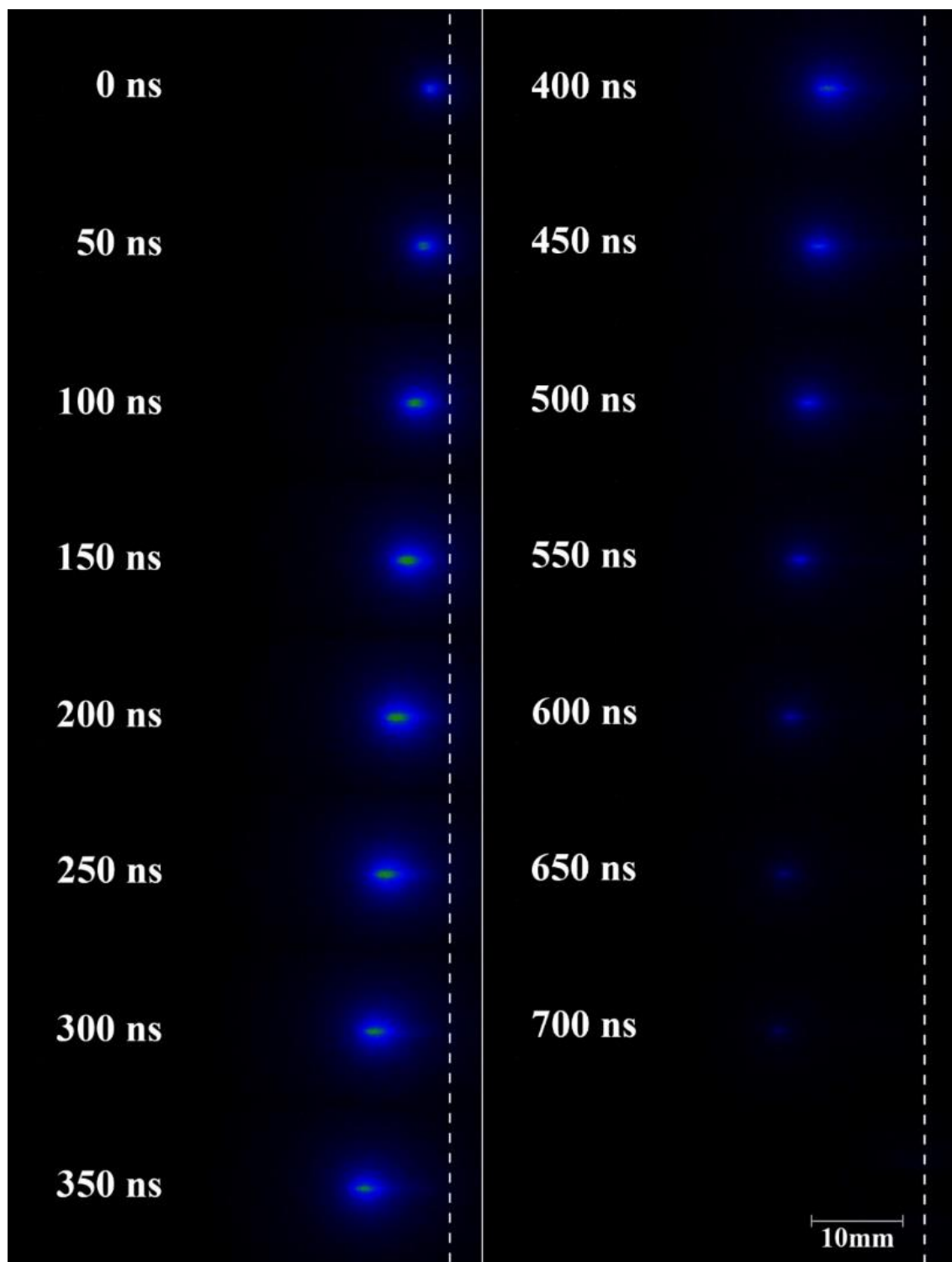


Figure 4.17. Images enregistrées avec la caméra ICCD montrant la propagation de la première balle du plasma. Paramètres de la caméra: porte («gate»): 50 ns, étape («step»): 50 ns, temps d'exposition («exposure time»): 5 s.

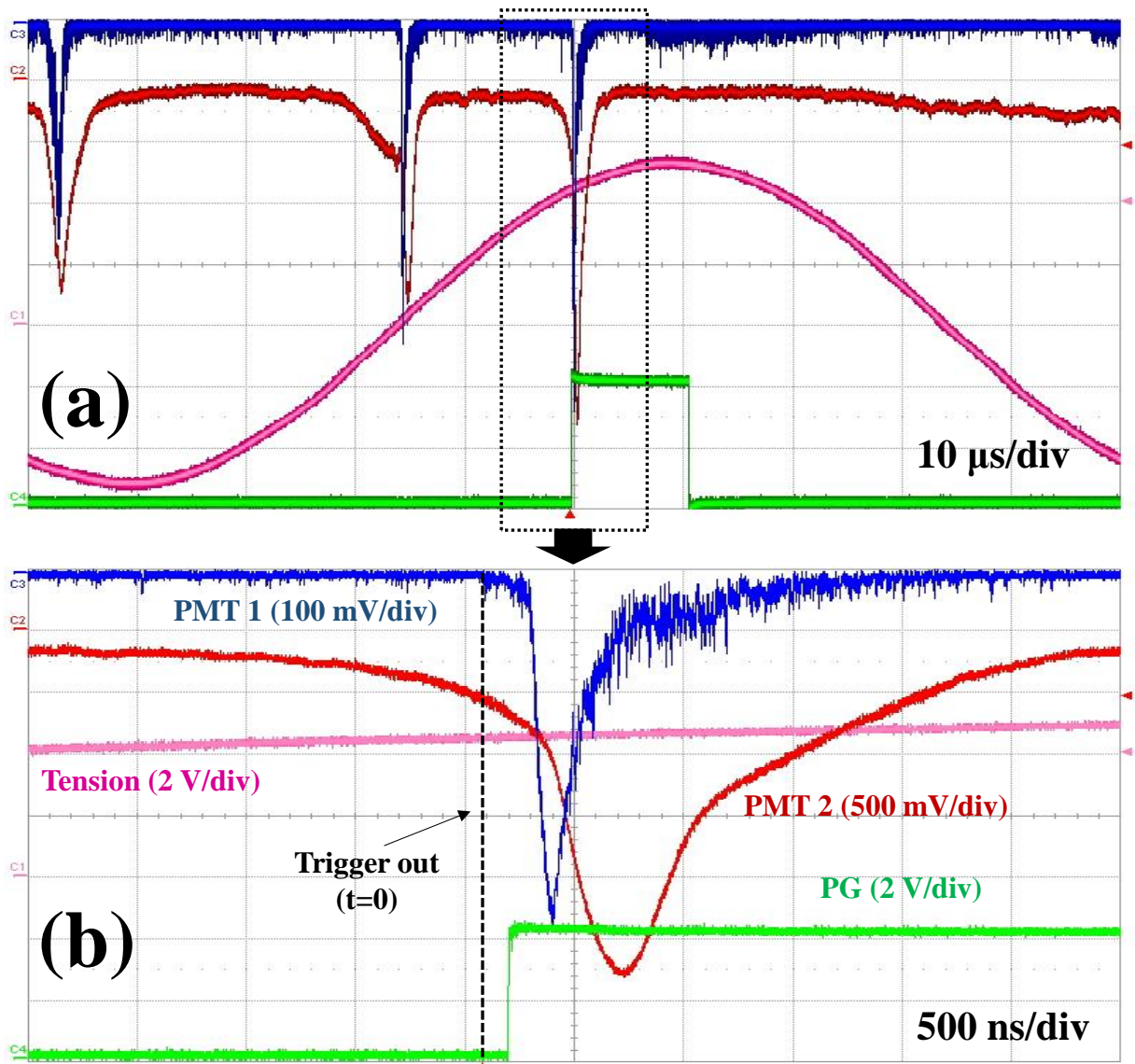


Figure 4.18. Signaux typiques de la tension, du PMT 1 (observation latérale), du PMT 2 (observation axiale) et du générateur des impulsions (cf. «gate») utilisés pour enregistrer la propagation de la deuxième balle du plasma avec la caméra. Conditions de manip: $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

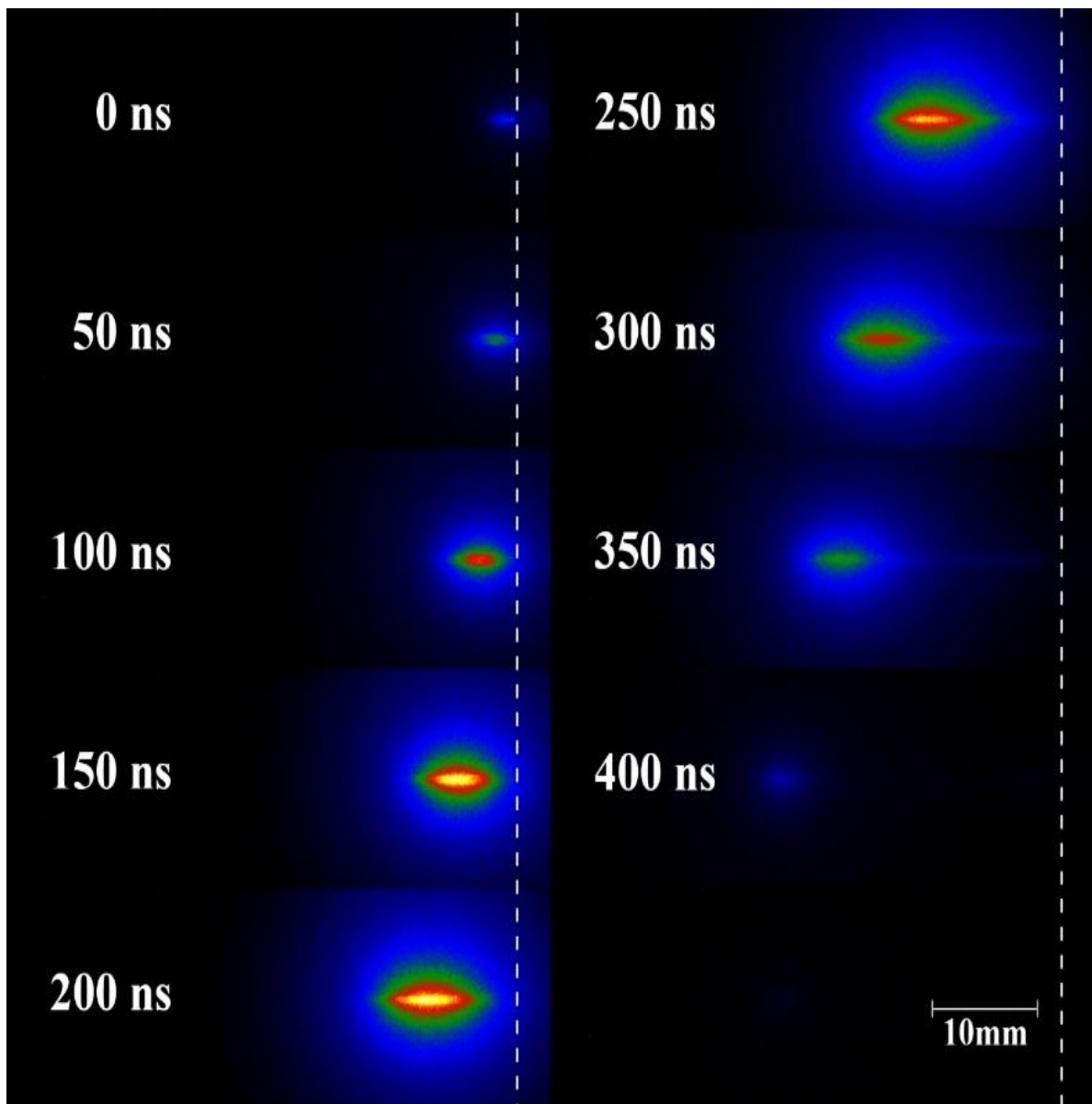


Figure 4.19. Images enregistrées avec la caméra ICCD montrant la propagation de la deuxième balle du plasma. Paramètres de la caméra: porte («gate»): 50 ns, étape («step»): 50 ns, temps d'exposition («exposure time»): 5 s.

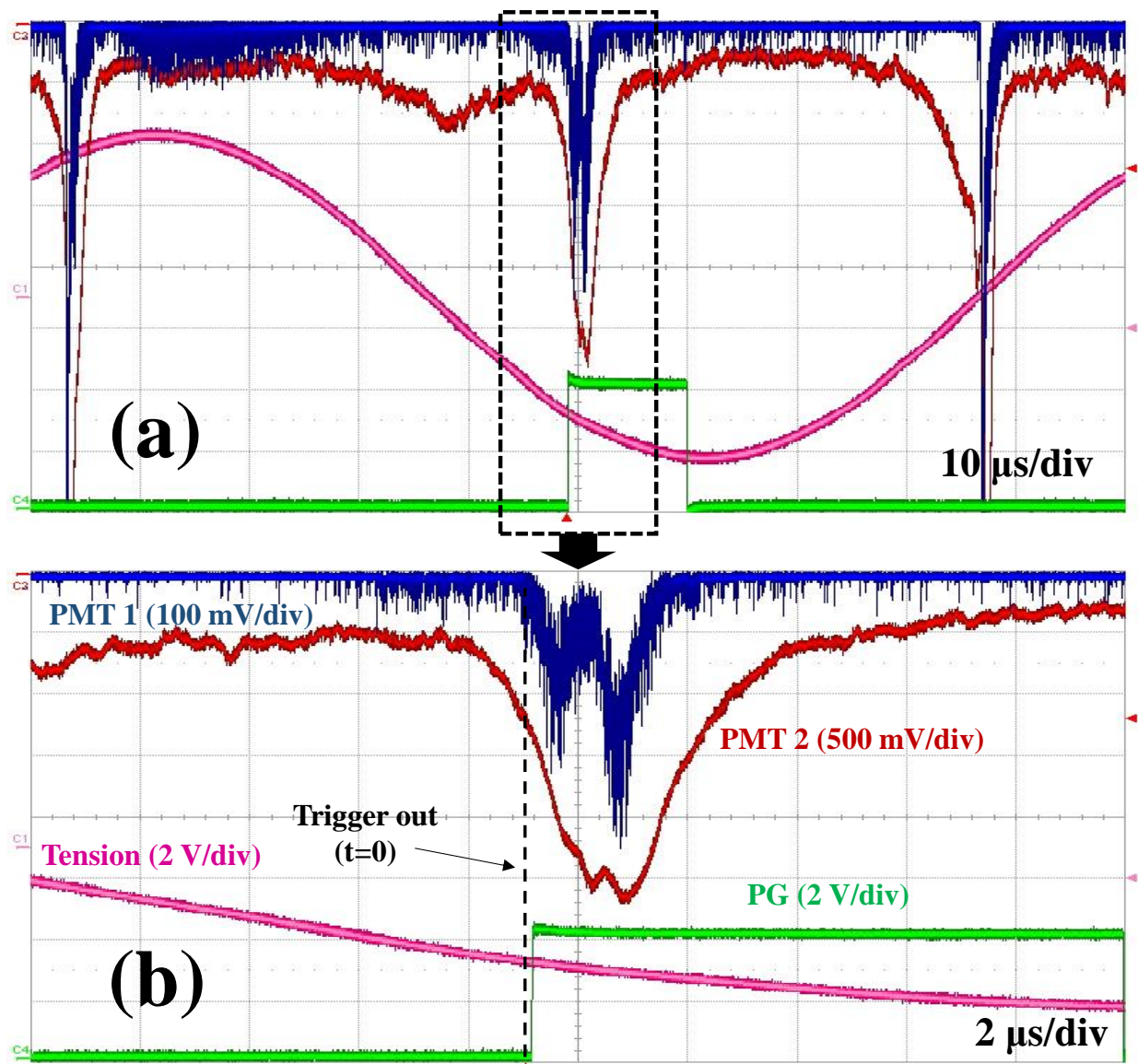


Figure 4.20. Signaux typiques de la tension, du PMT 1 (observation latérale), du PMT 2 (observation axiale) et du générateur des impulsions («gate») utilisés pour enregistrer la propagation de la troisième balle du plasma avec la caméra. Conditions de manip: $V_{cc}=11$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

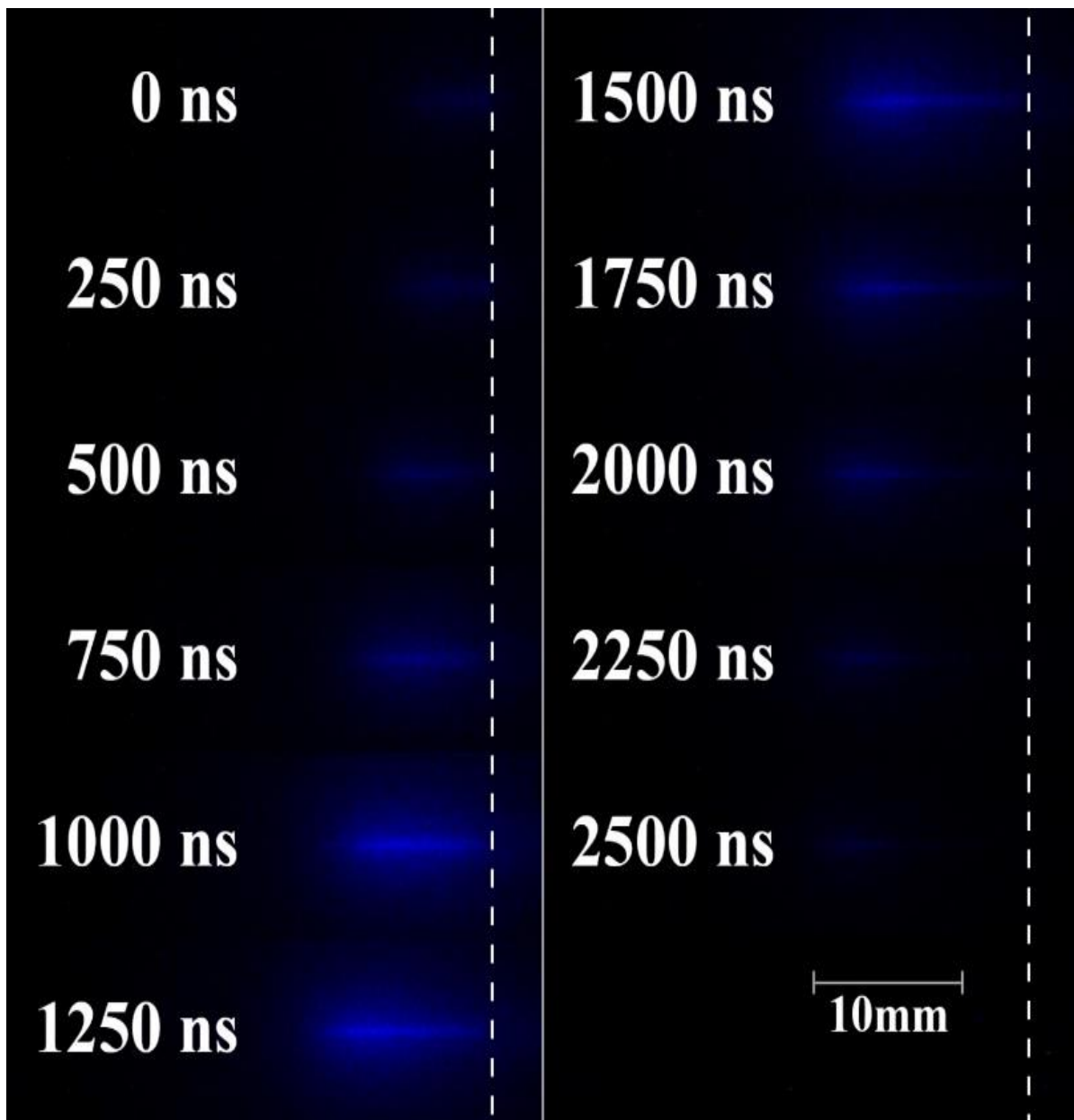


Figure 4.21. Images enregistrées avec la caméra ICCD montrant la propagation de la troisième balle du plasma. Paramètres de la caméra: porte («gate»): 250 ns, étape («step»): 250 ns, temps d'exposition («exposure time»): 5 s.

Les **Figures 4.16, 4.18 et 4.20** montrent des signaux électriques/optiques utilisés pour la synchronisation (cf. couleur bleu: PMT 1, couleur rouge: PMT 2, couleur rose: Tension et couleur vert: PG). L'activité lumineuse dedans et dehors le tube est observée sur l'écran de l'oscilloscope à l'aide du PMT 1 et du PMT 2. Comme il est illustré dans les images, trois impulsions lumineuses sont générées dans une période de la tension. Les deux premières apparaissent pendant la partie positive tandis qu'une seule impulsion est générée lors de la partie négative. Nous remarquons ici

que dans les échelles de temps étudiées, un chevauchement entre les différentes impulsions est évité (cf. **Figures 4.16(a), 4.18(a) et 4.20(a)**). En outre, le signal vert généré par le PG est essentiel pour atteindre un propre déclenchement de la caméra. Chaque fois, on doit s'assurer que ce dernier arrivera plus tôt que le signal bleu. En fait, en utilisant le mode Trigger:Qualifying de l'oscilloscope, il est possible de focaliser sur des intervalles de temps spécifiques définis avec deux valeurs de la tension choisies. Ainsi, chaque impulsion lumineuse peut être distinguée et étudiée séparément. Finalement, les « balles » de plasma associées avec les impulsions des **Figures 4.16, 4.18 et 4.20**, sont représentées sur les **Figures 4.17, 4.19 et 4.21**.

En utilisant les **Figures 4.17, 4.19 et 4.21** et les calculs de la **Figure 4.14**, il est ainsi possible de mesurer la vitesse instantanée des « balles » de plasma aux différents instants de leur propagation. Pour déterminer la position de chaque balle lors des différents instants de la propagation et estimer ensuite leur vitesse, le point le plus brillant d'une « balle » est choisi par le logiciel de la caméra. Pour les trois « balles » de plasma examinées ici, les résultats de la **Figure 4.22** montrent que la vitesse varie entre 1×10^6 et 8×10^6 cm/s (10 et 80 km/s respectivement). Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées pour d'autres systèmes (cf. réacteurs DBD opérés en régime sinusoïdal [15,21,50,53,82,204] et impulsif [9,38,55,58,66,69,82,117,204]). En outre, la variation spatiale des « balles » de plasma observée sur les **Figures 4.17, 4.19, 4.21**, montre clairement que la deuxième « balle » (cf. **Figure 4.19**) couvre la plus longue distance (~25-30 mm) tandis que les propagations de la première (cf. **Figure 4.17**) et de la troisième (cf. **Figure 4.21**) « balle » sont limitées (~10-15 mm). Dans le même temps, l'intensité lumineuse de la première « balle » est beaucoup plus forte par rapport aux deux autres et la troisième « balle » présente la plus faible émission. Ces résultats sont en bon accord avec les expériences de la **Section 4.3.3** (cf. **Figure 4.9**) réalisées à l'aide de deux PMTs. Ainsi, la présence d'un canal préalablement formé par la première « balle » de plasma et contenant des espèces chargées et excitées, doit favoriser la propagation de la deuxième « balle » tandis que la formation de la troisième « balle » est attribuée à une onde d'ionisation dirigée vers l'anode.

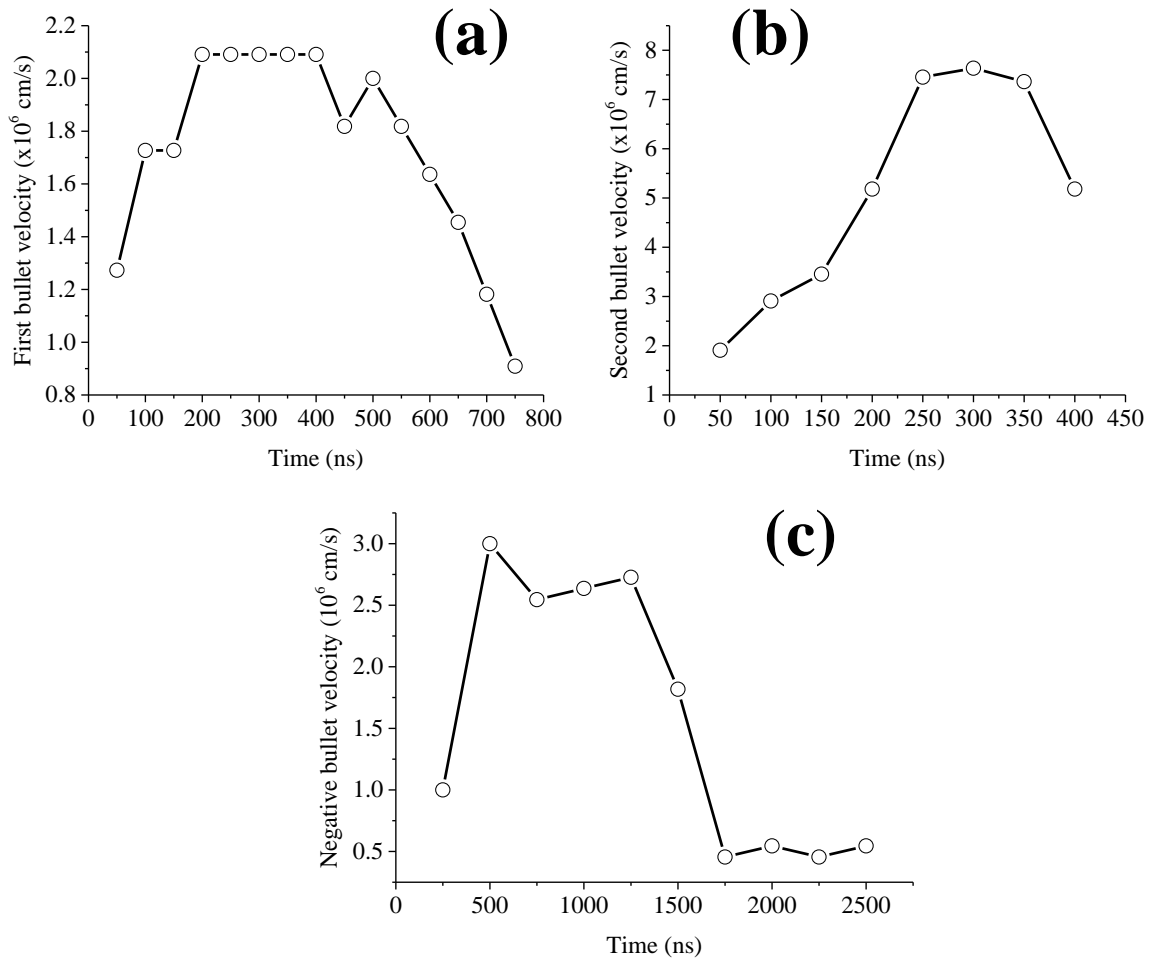


Figure 4.22. Variation temporelle de la vitesse de propagation pour (a) la première, (b) la deuxième et (c) la troisième balle de plasma mesurée à partir de photographies enregistrées avec la caméra ICCD. Les résultats représentent des valeurs obtenues pour une série d'expériences.

Les variations temporelles de la vitesse des trois « balles » de plasma (cf. **Figure 4.22**) indiquent que leur propagation peut être séparée en trois phases comme il a déjà été observé dans différents travaux [9,38,50,55,66]: (i) le lancement, (ii) la propagation et (iii) la dégradation. Pendant la première phase, les « balles » viennent en contact avec l'air atmosphérique et une augmentation continue de la vitesse est établie. En fait, les « balles » sortent du tube céramique avec des vitesses relativement faibles qui sont ensuite amplifiées. Ce comportement a été attribué [58] aux différentes constantes diélectriques des milieux dans lesquels une « balle » se déplace, c'est-à-dire, l'interface hélium-tube céramique et l'interface hélium-air. Selon [58], quand la constante diélectrique du milieu externe diminue, la vitesse augmente comme dans notre cas (cf. **Figure 4.22**). En outre, la présence des molécules d'azote peut contribuer significativement aux

excitations/ionisations produites, modifiant de cette façon le mécanisme de la propagation [55,66]. Ensuite, les « balles » rentrent dans la phase de propagation avec des vitesses constantes. Enfin, pendant la troisième phase, la vitesse d'une « balle » décroît rapidement.

4.4.2 Étude thermique effectuée avec le réacteur R4 en fonction des paramètres électriques

Dans la **Section 4.3.6**, des études préliminaires ont été présentées sur l'influence des paramètres sur la température rotationnelle des ondes d'ionisation générées en He pur. En outre, ces aspects électriques et optiques ont été examinés à l'aide du réacteur R3 en régime sinusoïdal. Dans cette section nous réalisons une étude thermique détaillée des ondes d'ionisation produites avec le réacteur R4 (cf. **Section 2.3.3**) fonctionnant avec He et Ar. Afin de tester la validité des variations de la **Section 4.3.6**, la température (T) est maintenant mesurée au niveau de l'électrode externe du réacteur à l'aide d'un système de thermistances (cf. **Section 2.3.3**). Pour y parvenir, le réacteur R3 est modifié pour obtenir le réacteur R4. Du point de vue des applications biomédicales, ces études thermiques sont très importantes suggérant une approche supplémentaire sur la température des ondes d'ionisation. Bien que cette température ne soit pas directement mesurée au sein du plasma, elle peut être utilisée comme une bonne approximation [27,81,88]. La température est d'abord mesurée en fonction du temps pour diverses valeurs du débit des gaz, de la tension et de la fréquence. Ainsi, pour chaque condition, une valeur de saturation (T_{sat}) est obtenue.

L'évolution temporelle de T pour différentes valeurs du débit (cf. 0.5-3 slm), de la tension (cf. 7-11 kV) et de la fréquence (cf. 7-19 kHz), est illustrée dans les **Figures 4.23(a1)-(a3)** et **4.23(b1)-(b3)**. Dans toutes les conditions étudiées, T augmente et des valeurs de saturation sont obtenues dans les 15 premières min (cf. 900 s) à partir de l'allumage de la décharge. Ceci indique qu'un état d'équilibre est atteint pour le réacteur R4 après ce temps; un comportement similaire avec le réacteur R1 opéré en régime pulsé (cf. **Section 3.2.2**). Ainsi, pour les deux alimentations, il est important de laisser le plasma allumé pendant une période de temps au moins supérieure de 15 minutes avant de réaliser les expériences.

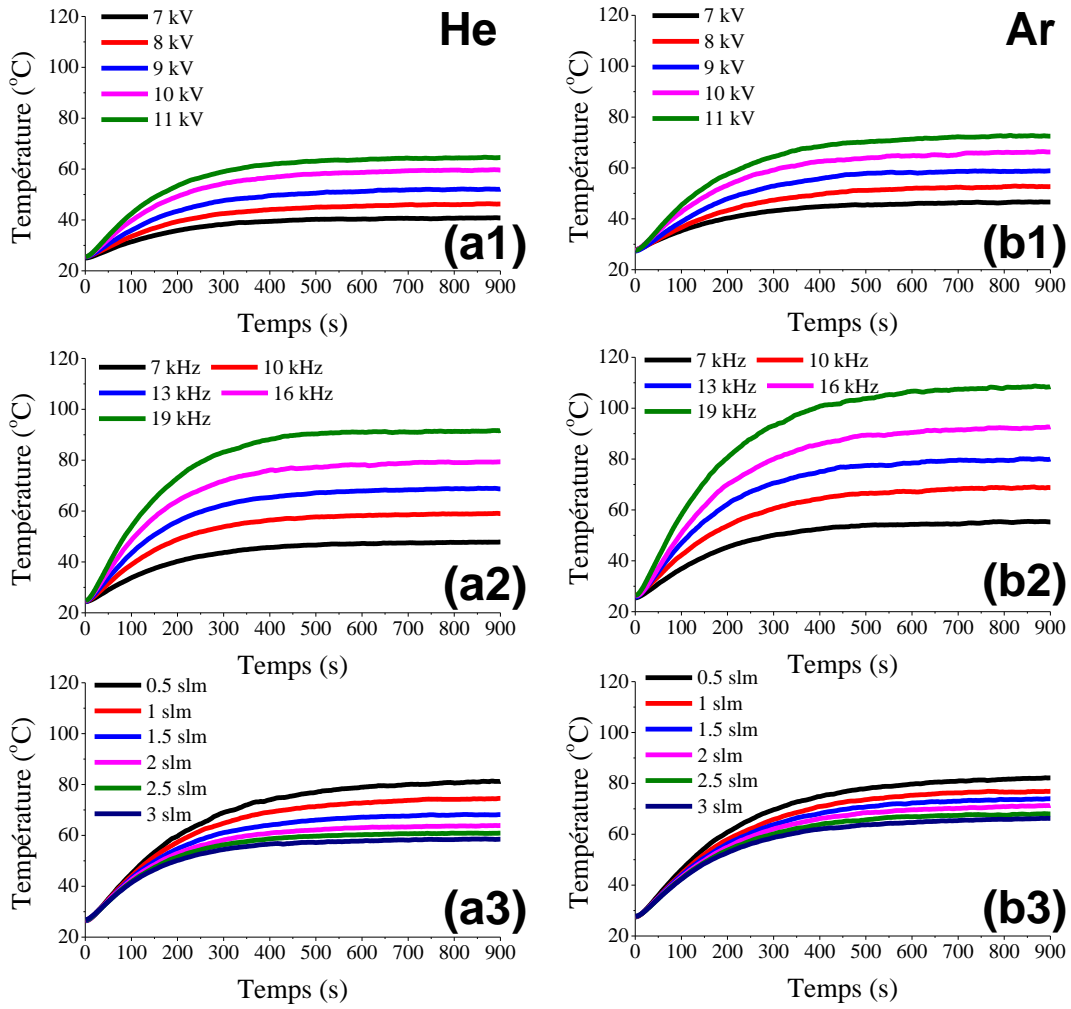


Figure 4.23. Température de la surface de l'électrode externe en fonction du temps mesurée avec un système de thermistance pour les cas de l'He (cf. graphiques à gauche de l'image) et l'Ar (cf. graphiques à droite de l'image). Pour chaque gaz la température est mesurée en fonction de trois paramètres du système, c'est-à-dire, la tension (cf. (a1) et (a2) pour $f=10$ kHz et $Q=2$ slm), la fréquence (cf. (a2) et (b2) pour $V_{cc}=10$ kV et $Q=2$ slm) et le débit du gaz (cf. (a3) et (b3) pour $V_{cc}=10$ kV et $f=10$ kHz).

Sur la **Figure 4.24**, l'influence de la tension, de la fréquence et du débit sur la valeur T_{sat} obtenue pour les deux gaz est présentée. Les résultats obtenus sont exposés dans les **Figures 4.24(a1)-(a3)** et **4.24(b1)-(b3)**. Tout d'abord nous remarquons que les mêmes tendances sont obtenues pour les deux gaz en fonction des paramètres. Plus spécifiquement, l'augmentation de la tension et de la fréquence induit une augmentation linéaire sur T_{sat} . Concernant l'influence de la tension, la température augmente de $\sim 40^{\circ}\text{C}$ à $\sim 65^{\circ}\text{C}$ (313 à 338 K respectivement) pour He, et de

$\sim 50^{\circ}\text{C}$ à $\sim 80^{\circ}\text{C}$ (323 à 353 K respectivement) pour Ar. Cette augmentation devient plus prononcée avec l'élévation de la fréquence. En fait, dans ce cas T_{sat} accroît de $\sim 40^{\circ}\text{C}$ à $\sim 100^{\circ}\text{C}$ (313 à 373 K respectivement) pour He, et de $\sim 50^{\circ}\text{C}$ à $\sim 120^{\circ}\text{C}$ (323 à 393 K respectivement) pour Ar. De plus, pour les deux gaz, T_{sat} décroît de manière linéaire en fonction du débit. Concernant He, elle chute de $\sim 80^{\circ}\text{C}$ à $\sim 50^{\circ}\text{C}$ (353 à 323 K respectivement) tandis que pour Ar une diminution de $\sim 85^{\circ}\text{C}$ à $\sim 60^{\circ}\text{C}$ (358 à 333 K respectivement) est enregistrée. Notons que les valeurs calculées pour Ar pur sont toujours plus larges par rapport à celles de He, probablement en raison des différentes conductivités thermiques et des mécanismes d'échauffement générés au sein des deux gaz. Ceci est à corrélérer aux études spectroscopiques précédemment réalisées avec les réacteurs R1 et R2 (cf. configurations DBD similaires) fonctionnant en régime impulsionnelle pour lesquels une différence similaire a été observée entre les deux gaz concernant la température rotationnelle de $\text{N}_2(\text{SPS})$ (cf. **Figures 3.26** et **3.52**). Aussi de telles mesures spectroscopiques pour mesurer T_{rot} ne seront pas réalisées avec le réacteur R4.

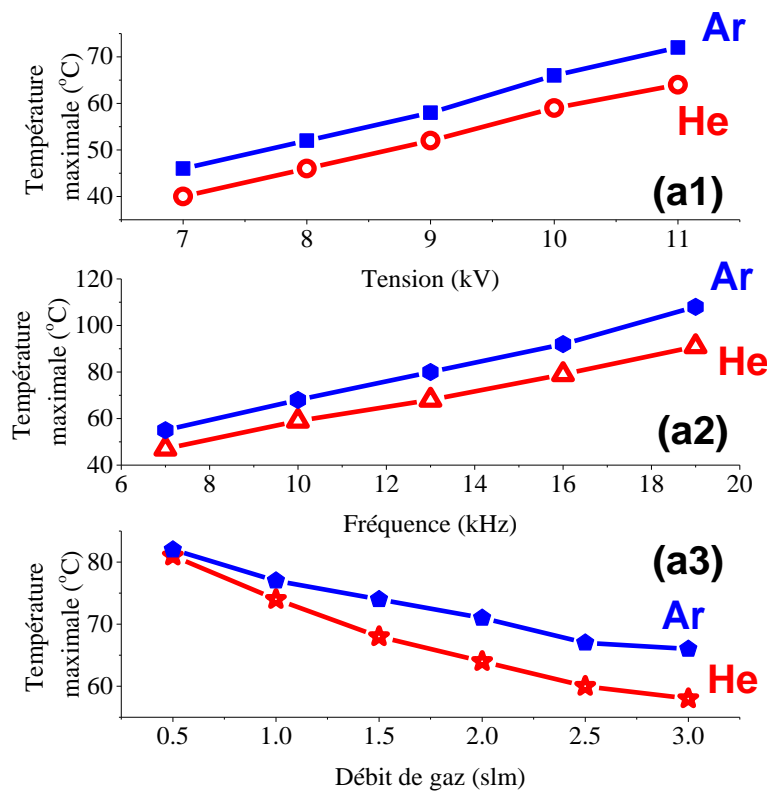


Figure 4.24. Variation de la température maximale de la surface de l'électrode externe mesurée avec un système de thermistance pour les cas de l'He (cf. courbes rouges) et l'Ar (cf. courbes bleues) en fonction de paramètres du système, c'est-à-dire, la tension (cf. (a1) pour $f=10$ kHz et $Q=2$ slm), la fréquence (cf. (a2) pour $V_{cc}=10$ kV et $Q=2$ slm) et le débit du gaz (cf. (a3) pour $V_{cc}=10$ kV et $f=10$ kHz).

Toutefois, concernant l'alimentation sinusoïdale, une comparaison peut être effectuée entre les variations des T_{rot} et T_{sat} mesurées en He pur pour les réacteurs R3 et R4 respectivement. Dans les conditions examinées, les mêmes tendances sont obtenues. Par contre, nous remarquons que T_{sat} est plus petite par rapport à T_{rot} pour toutes les conditions. Cette différence peut être due à différents facteurs. Par exemple, la résolution du monochromateur choisie pour enregistrer les structures rotationnelles des espèces considérées (pour le réacteur R3, une résolution de 0.01 nm a été choisie pour laquelle, la température calculée peut être une surestimation de la valeur actuelle comme il a été montré dans la **Section 4.2** (cf. **Figure 4.3**). Un autre facteur peut être la modification de la géométrie du réacteur; pour le R4, l'électrode externe se trouve en contact direct avec l'air atmosphérique induisant un effet de refroidissement. Malgré cette différence, une remarque importante peut être faite: les modifications induites sur la température au sein du plasma sont bien reflétées sur les parties extérieures du réacteur et peuvent donc être qualifiées par ces deux méthodes. Notons par ailleurs que pour certaines conditions, T_{sat} reste suffisamment faible (cf. ~ 40 °C) ce qui implique une compatibilité avec la biomédecine. Cependant, des études supplémentaires pour l'application des ondes d'ionisation aux échantillons thermosensibles doivent être réalisées pour vérifier cette hypothèse. De toute façon, il en résulte qu'il est possible d'agir sur la température des ondes d'ionisation ce qui rend ces systèmes adoptables aux diverses applications, comme par exemple, biomédicales, traitements de matériaux, etc.

4.4.3 Étude thermique en fonction de la géométrie du réacteur et de type du diélectrique (réacteurs R4 et R5)

Dans cette partie nous complétons l'étude thermique, effectuée avec le réacteur R4 précédemment, en tenant compte d'un autre facteur critique pour la température T_{sat} . Il s'agit de la longueur de l'électrode externe choisie pour former la configuration DBD (cf. **Figure 2.11**). De plus, cette expérience est réalisée pour deux configurations différentes, celle du réacteur R4 (cf. **Section 4.4.2**) et celle du réacteur R5 (présenté ici) avec du quartz utilisé pour le tube diélectrique. Les plus importantes différences entre ces deux matériaux, ont été présentées au **Chapitre 3** (cf. régime pulsé) ou des études approfondies au niveau du plasma (électriques et optiques) ont été effectuées en fonction des différents paramètres du système (cf. la tension, la fréquence, le débit du gaz et le rapport cyclique). Ces mesures ne seront pas réalisées pour cette alimentation mais cette fois, une étude thermique sera obtenue en fonction de caractéristiques géométriques comme la longueur de l'électrode externe.

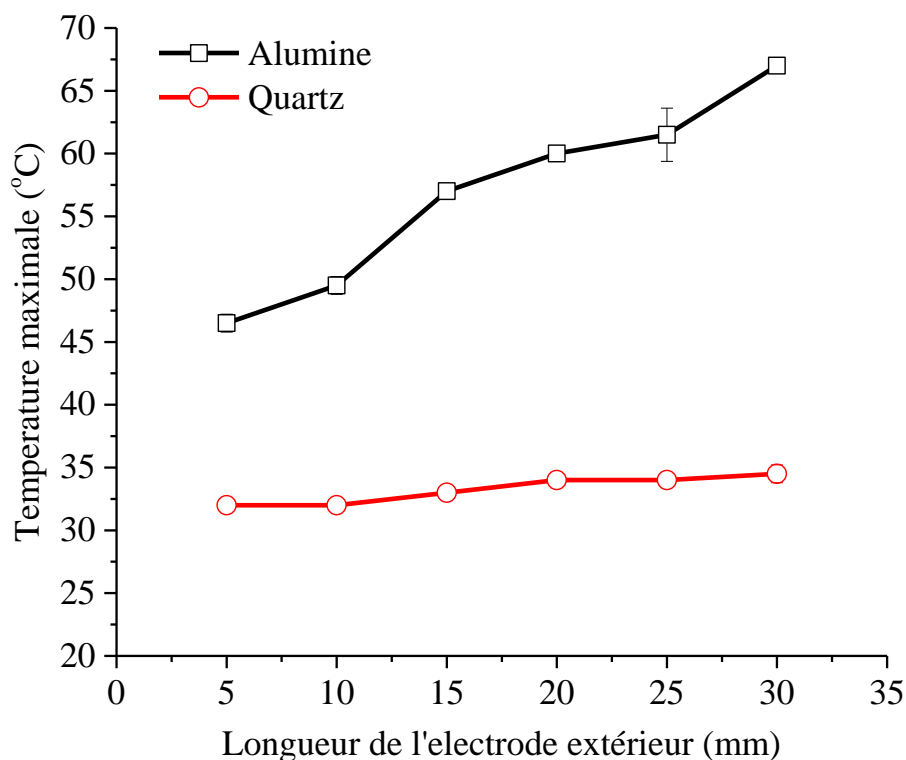


Figure 4.25. Variation de la température maximale de la surface de l'électrode externe pour deux différents diélectriques (cf. alumine en noir et quartz en rouge) mesurée avec un système de thermistance en fonction de la longueur de l'électrode externe. Le gaz utilisé est l'He pur. Conditions de manip: $V_{cc}=10$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm.

La **Figure 4.25** illustre l'évolution de T_{sat} en fonction de la longueur de l'électrode externe (l) pour les deux réacteurs employés, c'est-à-dire, le réacteur R4 (diélectrique en alumine) et le réacteur R5 (diélectrique en quartz). Dans les deux cas, six différentes longueurs ont été utilisées : 5, 10, 15, 10, 25 et 30 mm. Pour le cas de R4, lorsque l augmente, une croissance continue est observée sur la température de $\sim 45^{\circ}\text{C}$ à $\sim 65^{\circ}\text{C}$ (318 à 338 K respectivement) impliquant une influence imposée par la croissance du volume de la DBD. Par contre, pour le R5, une légère modification est observée de $\sim 32^{\circ}\text{C}$ à $\sim 35^{\circ}\text{C}$ (305 à 308 K respectivement) et T_{sat} reste beaucoup plus faible pour toutes les conditions (selon la condition une différence de 15°C/K jusqu'à 35°C/K est observée). Cette différence entre les deux matériaux implique que le quartz représente un meilleur matériau pour les applications biomédicales. De plus, comme il a été discuté au **Chapitre 2** (cf. **Section 2.2.2**), sa conductivité thermique est presque trois fois plus petite par rapport à celle de l'alumine ce qui le rend plus résistant aux variations de la température. Bien sûr, pour confirmer ces observations, la température au sein du plasma doit être estimée à partir de méthodes

spectroscopiques. Bien que cette étude ne soit pas effectuée pour cette alimentation, nous avons déjà noté de différences sur la température rotationnelle de N_2 (SPS) entre l'alumine (cf. réacteur R1) et le quartz (cf. réacteur R2) en régime pulsé (cf. **Sections 3.2-3.3**), qui vont dans ce sens.

Les résultats obtenus dans les **Sections 4.4.2-4.4.3** montrent clairement que les facteurs électriques, fluidiques mais aussi le type de diélectrique sont des paramètres déterminants pour le comportement thermique de la décharge, ce qui aura nécessairement des retombées sur le choix des applications.

4.5 Synopsis – Conclusions Principales

Les aspects électriques, optiques et thermiques de différents micro-plasmas froids générés avec quatre réacteurs DBD (cf. R1, R3, R4: diélectrique en alumine et R5: diélectrique en quartz) en régime sinusoïdal, ont été étudiés dans ce chapitre. Par ailleurs, nous avons étudié la réactivité chimique, le mécanisme de propagation du plasma et la température du gaz. Pour y parvenir, différents essais paramétriques ont été réalisés en changeant les valeurs de paramètres principaux du système (cf. gaz plasmagène, amplitude de la tension, fréquence, géométrie du réacteur, etc.). Les résultats montrés dans ce chapitre nous guident aux conclusions principales suivantes:

- ✚ La plume du plasma généré en He pur avec le réacteur R1, présente une longueur maximale d'environ 35 mm pour $V_{cc}=11.5$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm. Une grande reproductibilité est obtenue pour le courant total de la DBD dont obtient une valeur crête-à-crête d'environ 10 mA. En outre, similairement avec le régime pulsé, le plasma se constitue par des ondes d'ionisation (« balles de plasma ») guidées par le tube diélectrique et le canal du gaz noble pénétrant dans l'air atmosphérique. Les caractéristiques optiques spatiotemporels des ondes d'ionisation ont été étudiés à l'aide du réacteur R3. Pour le régime pulsé, pendant une période de la tension, deux ondes d'ionisation (maximum) ont été enregistrées. Cependant, pour le régime sinusoïdal, pendant la mi-période positive de la tension nous avons enregistré de trois jusqu'à cinq balles de plasma. Pendant la mi-période négative de la tension, seulement une balle de plasma a été enregistrée.

Pour le R3, le courant total DBD mesuré présente une valeur crête-à-crête d'environ 50-60 mA. Le courant des ondes d'ionisation obtient une valeur de crête ≤ 0.5 mA. La longueur de propagation des ondes d'ionisation générées avec le R3 en He pur est beaucoup influencée par la tension ($L_{max}=30$ mm à $V_{cc}=11$ kV) et le débit du gaz ($L_{max}=30$ mm à $V_{cc}=2$ slm) mais elle reste pratiquement constante avec la fréquence dans la gamme 7-15 kHz. En

mesurant la vitesse moyenne de propagation des ondes d'ionisation, les valeurs obtenues pour la première, la deuxième et la troisième onde d'ionisation sont égales à 0.9×10^6 , 1.5×10^6 et 0.65×10^6 cm/s, respectivement. La première onde d'ionisation se propage pour une distance d'environ 10-12 mm tandis que la deuxième se propage pour une distance presque double (~20-25 mm). La troisième onde d'ionisation est détectable jusqu'à une distance d'environ 10-12 mm. Ces résultats ont été vérifiés également à l'aide d'une caméra ICCD. En enregistrant la vitesse instantanée à l'aide de l'ICCD, il a été trouvé que la propagation des ondes d'ionisation est séparée en trois phases, c'est-à-dire, le lancement, la propagation et la dégradation.

✚ En outre, l'activité lumineuse des ondes d'ionisation, générées avec les réacteurs R1 et R3 en He pur, est analysée à l'aide de la SEO. Pour les deux réacteurs, diverses espèces émissives ont été détectées dans la région spectrale 250-750 nm suggérant une riche réactivité chimique. Les transitions suivantes sont principalement identifiées (identiquement qu'avec le régime pulsé): OH(A-X) à 309 nm, N₂(SPS) (C-B) à 337.13 nm, N₂⁺(FNS) (B-X) à 391.44 nm et He excité (cf. 3¹P-2¹S à 501.5 nm, 3³D-2³P à 587.5 nm, 3¹D-2¹P à 667.8 nm et 3³S-2³P à 706.5 nm). Concernant l'oxygène atomique, il n'est pas détectable ici à cause d'une limitation expérimentale imposée par la bande passante du monochromateur utilisé. Cependant il est légitime de supposer sa présence.

Les émissions des différentes bandes de NO_γ et de N₂(FPS) générées en régime sinusoïdal avec le R1 opéré en He pur, sont comparables avec le bruit du fond. Dans le cas du R3, nous avons étudié les émissions des espèces principales (OH, SPS, FNS et He) en fonction de la distance le long de propagation. Il a été trouvé que les intensités de toutes les espèces sont maximisées dans les premières 10 mm de la propagation suggérant une réactivité chimique élevée dans cette zone.

✚ Concernant la température du gaz dans le cas du R1, elle a été trouvée adéquate pour les applications biomédicales (~309 K, estimée à partir de la structure rotationnelle de N₂(SPS)). Cependant, pour le cas du R3, les valeurs mesurées à partir de OH et de SPS (350-400 K) sont assez élevées. Mais, en changeant les différents paramètres du système comme l'amplitude de la tension, la fréquence, le débit du gaz et la longueur de l'électrode externe de la DBD, la température du gaz peut être réduite significativement. Ceci a été confirmé à l'aide des réacteurs R4 (diélectrique en alumine) et R5 (diélectrique en quartz) pour lesquels, la température du gaz (He ou Ar) a été estimée à l'aide d'un système de thermistance en mesurant la température maximale de l'électrode externe de la DBD. Il a

été trouvée que la température augment en fonction de la tension (lorsque la tension varie entre 7 et 11 kV, la température varie entre 313-338 K pour He et 323-353 K pour l'Ar) et de la fréquence (lorsque la fréquence varie entre 7 et 19 kHz, la température varie entre 313-373 K pour He et 323-393 K pour l'Ar) mais elle diminue avec le débit du gaz (lorsque le débit varie entre 0.5 et 3 slm, la température varie entre 353-323 K pour He et 358-333 K pour l'Ar). Ces variations sont en bon accord avec les mesures spectroscopiques réalisées au cas du R3.

Enfin, pour le cas du R4 (diélectrique en alumine), en augmentant la longueur de l'électrode externe de la DBD, une élévation continue est observée sur la température (lorsque la longueur change de 5 à 30 mm, la température augmente de ~318 K à ~338 K) impliquant une influence imposée par l'accroissement du volume de la DBD. Par contre, pour le cas du R5 (diélectrique en quartz), nous avons observé une légère modification de la température (lorsque la longueur change de 5 à 30 mm, la température augmente très peu de ~305 K à ~308 K). En plus, pour le R5, les températures mesurées restent plus faibles par rapport à elles enregistrées pour le R4 (15-35 K sous les conditions examinées).

Dans le **Chapitre 5**, nous présenterons des applications indicatives pour les deux alimentations. Elles seront réalisées avec le réacteur R1 dans des conditions biocompatibles représentatives de chaque alimentation électrique.

Enfin, nous soulignerons les conclusions principales déduites par les diverses expériences expérimentales effectuées dans le cadre de ce travail et donnerons des perspectives possibles pour des études futures.

Chapitre 5

Applications Indicatives

5.1 Introduction

Les caractéristiques électriques et optiques principales des micro-plasmas froids générés à la pression atmosphérique au moyen de différents réacteurs (configurations DBD coaxiales), ont été étudiées dans les **Chapitres 3 et 4** (cf. régime pulsé et sinusoïdal respectivement). Dans les gammes de paramètres examinés, des points de fonctionnement compatibles avec la biomédecine ont été obtenus pour chaque type d'alimentation. Afin de vérifier ces résultats liés à la caractérisation du plasma, ce chapitre présente de manière indicative des applications réalisées sous les deux régimes avec le réacteur R1 qui a été défini (cf. **Sections 3.2 et 4.2**) comme une source convenable pour la génération d'ondes d'ionisation reproductibles et chimiquement riches.

5.2 Applications indicatives des ondes d'ionisation générées en régime impulsionnel et sinusoïdal avec le réacteur R1

5.2.1 Régime impulsionnel

Comme il été présenté au **Chapitre 1**, les micro-plasmas froids à la pression atmosphérique sont connus pour avoir des effets bactéricides [5,40,44,80,85,87,89,91,96,147]. Différents travaux ont été publiés également sur des applications de cicatrisation de plaies [5,143-146,156-159]. Dans cette section, nous essayerons de confirmer la validité de ces études. Tout d'abord, nous étudierons l'efficacité du système impulsionnelle sur le traitement de bactéries. Pour y parvenir, le réacteur R1 a été employé comme source plasmagène et appliqué *in vitro* sur la bactérie *Escherichia coli*. Nous examinerons ensuite la possibilité de traiter des plaies artificielles causées sur la peau d'une souris représentant un bon modèle d'analyse *in vivo*. Une caractérisation des ondes d'ionisation a été faite au **Chapitre 3** (cf. **Section 3.2**) pour laquelle, différentes conditions opérationnelles sur les paramètres électriques et les mélanges gazeux ont été obtenues pour des applications biomédicales. Selon la condition choisie, différentes concentrations d'espèces réactives peuvent être générées. Nous nous focaliserons ici uniquement sur un mélange gazeux pour juste démontrer l'efficacité du plasma : les échantillons seront traités avec un plasma produit dans le mélange He-O₂ (99%-1%). Pour cette condition, rappelons qu'une riche réactivité chimique a été obtenue et que la température du gaz a été trouvée raisonnablement faible (cf. **Section 3.2**). Ceci n'implique pas que des résultats similaires ne puissent pas être obtenus avec d'autres gaz et/ou mélanges gazeux. Mais le but applicatif de la thèse étant de souligner l'efficacité de notre système

(alimentation-réacteur) pour des applications régulièrement rencontrées dans la bibliographie, une étude complète portée sur les applications des ondes d'ionisation ne sera donc pas réalisée ici. Notre système pourra servir d'étude des mécanismes de l'interaction entre les ondes d'ionisation et les différents échantillons et pourra aider dans la détermination de « doses » spécifiques pour atteindre des effets souhaitables selon l'application.

La **Figure 5.1** montre l'évolution de la population de bactéries *Escherichia coli* survivantes (cf. unités CFU: «Colony Forming Units») en fonction du temps après exposition aux ondes d'ionisation pour différents temps de traitement, c'est-à-dire, 1, 2.5, 5 et 10 minutes. La procédure de préparation des bactéries est similaire avec celles couramment utilisées dans la littérature [5,40,44,80,85,87,89,91,96,147] et n'est pas présentée ici. Des populations témoins de bactéries ont été exposées ou non au flux de gaz non activé par le plasma (cf. He-O₂). Le comptage des populations a été réalisé immédiatement après le traitement et, suivant 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 24 heures à partir de l'exposition aux ondes d'ionisation (distance du traitement fixée à 10 mm par rapport le tube diélectrique). Concernant le témoin et le gaz seul, aucune modification n'est observée sur la population de bactéries pendant 24 heures. Pour 1 minute de traitement, aucun effet juste après le traitement n'est observé. Par contre, pendant les premières 6 heures après le traitement, une perte de 1-log est progressivement obtenue et la population de bactéries survivantes reste pratiquement in affectée au-delà de 6 heures. En revanche, pour 2.5 minutes de traitement la perte de 1-log est obtenue directement après le traitement. Nous observons en effet une réduction instantanée de l'ordre de 1-log et nous pouvons remarquer qu'une stérilisation (presque) complète (cf. 6-log de réduction) est atteinte 3 heures après le traitement. Pour des temps de traitement plus grands (cf. 5 et 10 minutes), ces tendances sont encore plus significatives. On remarque que pour une exposition ≥ 5 minutes, une réduction de l'ordre de 4-log est directement obtenue après l'application des ondes d'ionisation. De plus toutes les bactéries sont mortes 1 heure après le traitement. Ceci implique que, pour atteindre une stérilisation optimale sous nos conditions, on peut choisir des temps courts qui vont induire progressivement la mort cellulaire ou des temps un peu plus longs qui vont permettre d'obtenir le résultat escompté en moins d'une heure.

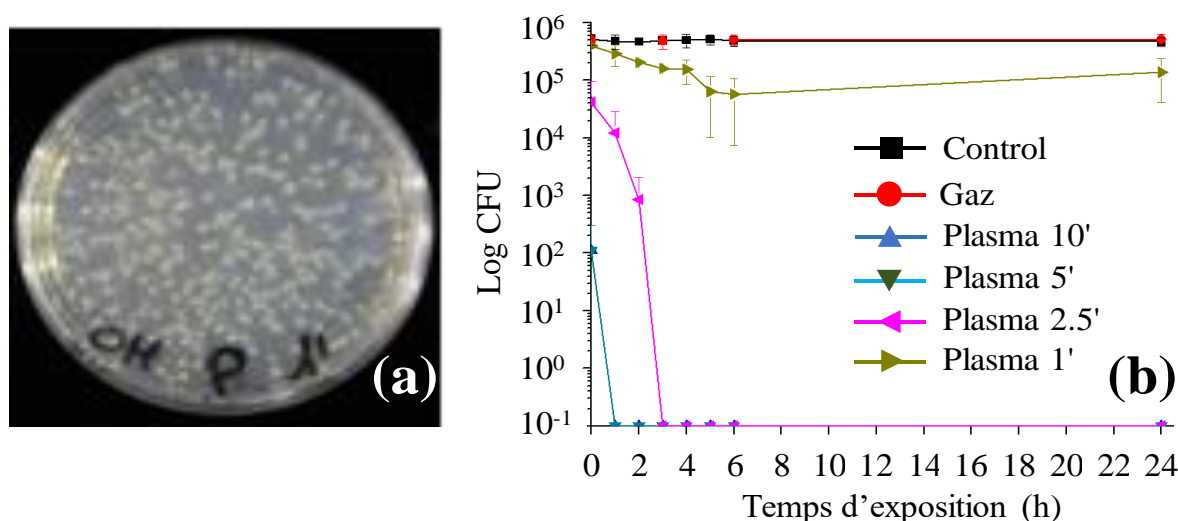


Figure 5.1. (a) Boîte de pétri contenant la population de bactéries *Escherichia coli* traitées avec un plasma généré en He-O₂ (99%-1%) et (b) Evolution de la population de bactéries vivantes en fonction du temps à partir de traitement pour différents temps d'exposition (1, 2.5, 5 et 10 minutes) aux ondes d'ionisation et au gaz seulement. L'évolution du témoin est également tracée. Conditions de manip: $Q=2$ slm, $V_c=5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$.

Ensuite, examinons la possibilité de traiter des plaies cutanées par plasma atmosphérique (**Figure 5.2**). Dans notre cas, deux brûlures modèles et artificielles ont été causées sur la peau d'une souris (cf. traitement *in-vivo*, partie gauche en haut de l'image). L'une a été exposée au plasma (réacteur R1 régime pulsé, mélange He/O₂, distance du traitement fixée à 10 mm par rapport le tube diélectrique) tandis que pour l'autre aucun traitement n'est effectué. La procédure de l'expérience est indiquée en haut de l'image et les résultats obtenus après 1, 6 et 21 jours à partir de l'exposition au plasma, sont donnés sur les images du bas. Les ondes d'ionisation, produites avec le réacteur R1, sont appliquées pendant 1 minute. La comparaison des brûlures traitées (cf. images dans le cadre rouge) et non traitées (cf. images dans le cadre vert) avec le plasma indique une amélioration de la cicatrisation. Plus spécifiquement, 1 jour après le traitement l'effet induit par le plasma n'est pas visible. Par contre, 6 jours après, le progrès de la cicatrisation devient plus important pour la brûlure traitée comme il est suggéré par de différences visibles distinguées entre les deux cas. Enfin, 21 jours après le traitement, la brûlure traitée est presque guérie ce qui n'est pas le cas pour celle qui n'est pas exposée aux ondes d'ionisation.

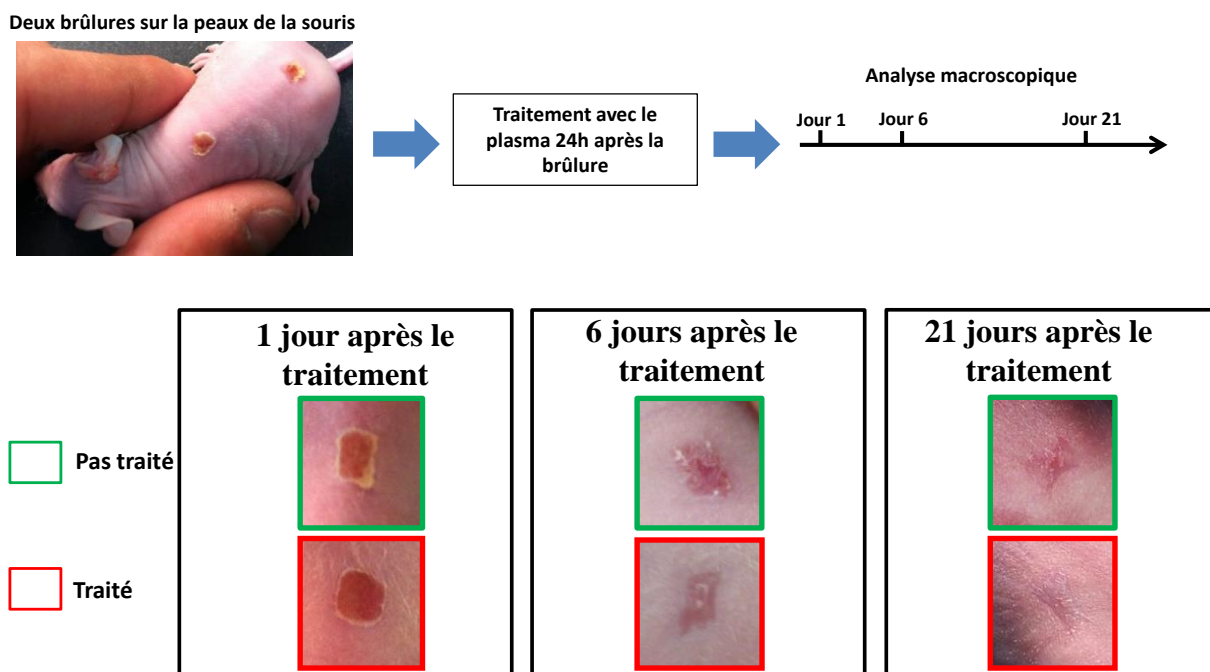


Figure 5.2. Amélioration de la procédure de cicatrisation d'une plaie causée sur la peau d'une souris, après le traitement avec des ondes d'ionisation générées en He-O₂ (99%-1%). Les images incluses dans le cadre rouge correspondent à la plaie traitée avec le plasma tandis que celles incluses dans le cadre vert représentent la plaie non traitée. Conditions : $Q=2$ slm, $V_c=5$ kV, $f=10$ kHz, $r_c=1\%$.

Les résultats indicatifs illustrés sur les **Figures 5.1-5.2**, montrent clairement que le réacteur R1 fonctionnant en régime pulsé, n'est pas seulement un système biocompatible mais qu'il représente de plus un système utile pour des applications différentes comme la stérilisation de bactéries *Escherichia coli* et la cicatrisation de plaies cutanées. Une autre remarque importante déduite des **Figures 5.1-5.2**, porte sur les effets retardés imposés par les ondes d'ionisation. En fait, pour les deux échantillons étudiés ici, les effets observés peuvent apparaître jusqu'à 24 heures après le traitement. Le rôle des espèces réactives de l'oxygène (cf. ROS) et de l'azote (cf. RNS) semble très important (cf. **Chapitre 1—Section 1.3.3**) dans ces résultats mais la contribution du courant des ondes d'ionisation, des charges, du champ électrique, de la chaleur et d'autres facteurs comme le rayonnement UV doit être plus précisément examiné. La synergie entre ces différentes formes d'énergie et les espèces réactives formées joue certainement un rôle capital. Parmi les espèces importantes, citons les radicaux O et OH. Ces espèces présentent des durées de vie très courtes et peuvent donc servir pour la stérilisation seulement au plus près des espèces à traiter ou

alors elles peuvent enclencher des mécanismes réactionnels qui expliqueraient les effets retard observés. D'autres espèces existent par ailleurs et présentent une durée de vie très longue à la pression atmosphérique (cf. l' $\text{O}_2(^1\Delta)$, le $\text{N}_2(\text{FPS})$, etc.) ce qui les rend potentiellement responsables des effets retard observés.

5.2.2 Régime sinusoïdal

Dans le cadre d'applications biomédicales, l'interaction de liposomes (LIPs) avec des ondes d'ionisation guidées n'a jamais été étudiée avant cette étude. La possibilité d'utiliser des LIPs comme modèles cellulaires pour étudier les interactions entre le plasma et les cellules, est donc examinée dans cette section. Les caractéristiques des ondes d'ionisation, générées avec le réacteur R1 dans He et en régime sinusoïdal, ont été étudiées dans la **Section 4.2** et leur compatibilité avec des applications biomédicales a été démontrée. Les valeurs des paramètres choisies pour traiter des LIPs sont les suivantes: $Q=2$ slm, $V_{cc}=11.5$ kV et $f=10$ kHz (la distance de traitement est 6 mm entre le tube et la surface liquide).

Les LIPs sont de structures sphériques auto-assemblées, composées de bicouches lipidiques courbées, contenant une quantité de solvant à l'intérieur. La taille d'un liposome varie de ~ 20 nm jusqu'à quelques micromètres et il peut être composée d'une ou plusieurs membranes concentriques (bicouches lipidiques) chacune d'une épaisseur de ~ 4 nm. Les liposomes présentent des propriétés uniques en raison du caractère amphiphile des lipides ce qui les rend adaptables pour la délivrance ciblée de drogues.

Des substances actives hydrophiles peuvent être intégrées dans les LIPs. Pour la caractérisation de ces formulations, une méthode classique est de rompre les membranes des LIPs avec un détergent (comme le Triton X-100) et de mesurer la concentration active libérée. Cependant, la présence du détergent peut interférer avec la procédure analytique appliquée. Une autre méthode peut être proposée ici pour modifier les membranes de liposomes, à savoir les ondes d'ionisation guidées. Les liposomes choisis sont les Phosphatidylcholine:cholestérol (cf. PC:Chol) en raison de leur similarité avec la structure des membranes cellulaires. L'applicabilité de liposomes comme modèles cellulaires pour investiguer les différents paramètres modulant les interactions cellulaires avec des ondes d'ionisation guidées, est donc une approche intéressante, en raison du faible coût et de la préparation rapide/facile par rapport aux exigences expérimentales de la culture cellulaire. Les liposomes étudiés ici sont multilamellaires (cf. MLV) : ils se composent

de plusieurs membranes concentriques (bicouches phospholipidiques). Ils sont composés de la phosphatidylcholine et de cholestérol et sont préparés par la technique d'hydratation de la couche mince qui permet d'encapsuler un petit colorant hydrophile, la calcéine. La libération induite par les ondes d'ionisation de la calcéine des liposomes est ensuite utilisée comme une mesure de l'intégrité de leur membrane et, par conséquent, de l'interaction entre les bicouches de lipides et le plasma atmosphérique froid.

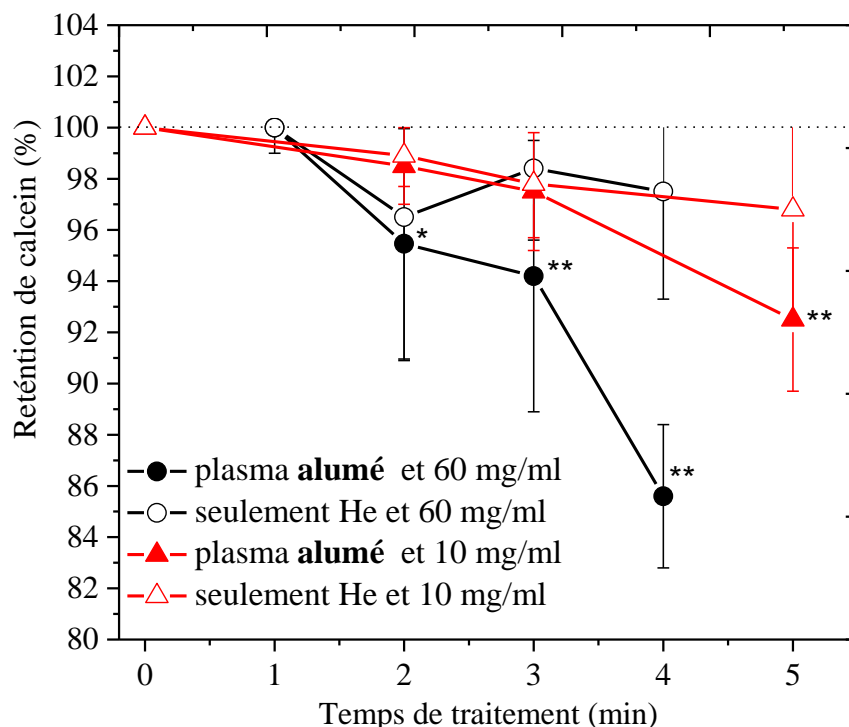


Figure 5.3. Cinétique de libération de la calcéine par des liposomes de type MLV après exposition aux ondes d'ionisation guidées (symboles solides) ou seulement au gaz de l'hélium (symboles ouverts) pour 2, 3, 4 et 5 minutes respectivement. Les liposomes PC/Chol (2:1 mol/mol) encapsulant de la calcéine, sont utilisés en concentrations de lipide de 10 mg/ml (triangles) ou 60 mg/ml (cercles). Chaque point représente la valeur moyenne de (au moins) trois expériences et les barres d'erreur les écart-types. Les symboles * et ** représentent les réductions significatives identifiées (méthode t-test) des rétentions de la calcéine (par la quantité encapsulée initialement pris à 100%-ligne pointillée) quand $p < 0.05$ et $p < 0.01$ respectivement.

La méthode de la préparation des liposomes peut être trouvée dans la référence [74]. Concernant l'étude des liposomes, une plaque de culture cellulaire à 96 puits est utilisée pour maintenir leurs dispersions. Une dispersion de 100 ou de 200 μ l est ensuite déposée dans un puits

dont le centre est placé sous l'orifice du tube diélectrique (cf. **Figure 2.8**), avant l'allumage du plasma. Le temps de traitement est préréglé et précisément contrôlé par un circuit avec microprocesseur qui déclenche l'alimentation électrique haute tension. Dans certains cas, seul l'hélium est utilisé afin d'évaluer l'effet du gaz neutre sur l'intégrité des liposomes. Après avoir exposé les dispersions des liposomes aux ondes d'ionisation, la libération de la calcéine est prise comme une mesure de leur intégrité structurelle comme décrit ci-dessus et elle est calculée comme expliqué dans la référence [258]. La morphologie de la surface des liposomes après l'exposition au plasma est enregistrée en utilisant la méthode de la microscopie à balayage électronique (SEM) [74].

La rétention de la calcéine par les liposomes PC/Chol est indiqué sur la **Figure 5.3**. On peut observer que la concentration en lipides de la dispersion des liposomes est le facteur principal déterminant leur interaction avec les ondes d'ionisation. En effet, l'impact du plasma aux liposomes dispersés avec une concentration de lipides de 10 mg/ml est faible car, d'après une exposition de 5 min au plasma, un pourcentage de 7.5% de la calcéine encapsulée initialement est libérée. Pour 2 et 3 minutes d'exposition, l'effet n'est pas significatif statistiquement ($p > 0.05$). En revanche, lorsque les liposomes sont traités avec le plasma pour 4 minutes avec une concentration de lipides de 60 mg/ml, un pourcentage de 15% de la calcéine encapsulée initialement est libérée et l'effet devient important juste après 2 min. Sur le même graphique, l'effet du gaz lui-même (cf. flux de l'hélium à 2 slm sans le plasma) est également représenté pour toutes les conditions étudiées. On peut observer que l'effet du gaz lui-même est toujours faible en comparaison de l'effet induit par le plasma (pour les mêmes conditions) impliquant que la modification sur la dispersion des liposomes est bien induite par le plasma. En outre, la libération de la calcéine mesurée sous l'effet du gaz neutre n'est pas significative, bien qu'une condensation significative des échantillons soit observée (les volumes finaux des échantillons après le traitement seulement avec le gaz varient entre 65-75% par rapport aux initiaux). Cependant, les condensations des volumes des échantillons sont encore plus élevées quand le plasma est allumé (les volumes finaux après le traitement avec le plasma varient entre 25-65% par rapport aux initiaux).

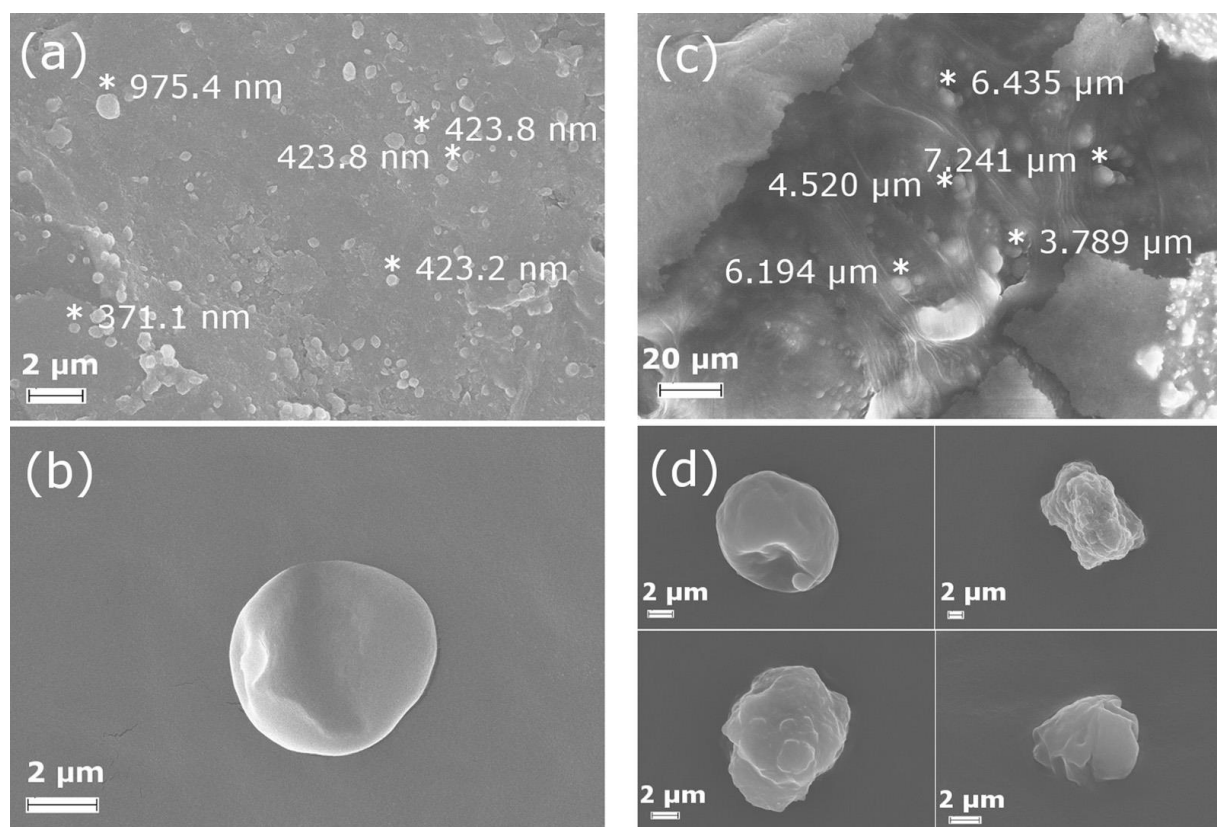


Figure 5.4. Morphologie de la surface des liposomes avant (cf. micrographies (a) et (b)) et après le traitement avec le plasma pendant une durée de 4 min (cf. micrographies (c) et (d)). Les tailles des vésicules telles que mesurées par le logiciel de microscope SEM, sont indiqués dans certaines micrographies.

L'évaluation morphologique des liposomes avant et après l'exposition au plasma est illustrée sur la **Figure 5.4** révélant que la taille des liposomes et l'état de la surface sont modifiés comme une conséquence du traitement avec les ondes d'ionisation. En effet, avant le traitement, des liposomes plus petits (cf. diamètres entre 300-400 nm, **Figure 5.4(a)**) sont facilement détectés dans la dispersion des liposomes en même temps que de larges liposomes (cf. diamètres entre 5 et 6 μm), ayant une surface lisse (cf. **Figure 5.4(b)**). Cependant, après un traitement de 4 minutes avec le plasma pour une concentration de lipides de 60 mg/ml, on observe alors uniquement des liposomes larges (cf. **Figure 5(c)**). L'observation plus précise des grandes structures de lipides (cf. **Figure 5(d)**) révèle des vésicules, des surfaces perturbées et des structures agrégées.

D'après ces résultats il devient évident que l'intégrité des liposomes est substantiellement affectée par le traitement avec les ondes d'ionisation et qu'elle dépend du temps du traitement, spécialement quand la concentration en lipides de la dispersion des liposomes est très élevée. Ce

résultat est bien corrélé avec des études précédentes [259] pour lesquelles, l'effet des ondes d'ionisation aux cellules, est beaucoup plus intense quand le traitement est dirigé sur des surfaces cellulaires sèches tandis que l'effet est minimisé quand un film liquide (constitué par un tampon ou un milieu de culture cellulaire) est présent autour de la surface de la cellule.

En raison du champ électrique élevé au niveau de la pointe de l'électrode interne du réacteur (cf. fil en tungstène), des ondes d'ionisation sont développées et diverses espèces sont excitées via différents mécanismes comme, par exemple, l'impact électronique direct et l'effet Penning. Toutes ces particules sont considérées comme des transporteurs de l'énergie capables de transférer l'énergie dans le milieu des lipides ou/et aux membranes des liposomes. Leur intégrité est donc ainsi affectée indirectement ou/et directement. Les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote, les nitrates/nitrites et les peroxydes, sont soit introduits directement par la phase gazeuse dans la phase liquide, soit ils altèrent la composition chimique du milieu liquide dans lequel les liposomes sont dispersés.

En observant la morphologie des liposomes traités (comparés avec ceux non traités), il est possible de supposer que les ondes d'ionisation induisent une agrégation des liposomes et finalement une fusion des structures plus larges. En effet, la libération de colorant est faite pendant le processus de fusion des bicouches extérieurs des liposomes de type MLV. De plus, la quantité de colorant libéré correspond à la quantité de colorant qui a été encapsulé entre les bicouches extérieures des liposomes. Ceci pourrait expliquer la libération plutôt faible des valeurs mesurées. Enfin, il a donc été prouvé ici pour la première fois que les liposomes sont de bons modèles pour étudier les interactions entre les ondes d'ionisation et des cellules. Ces LIPs peuvent aider au paramétrage de différents réacteurs pour les applications biomédicales. Les résultats présents fournissent une preuve préliminaire du principe et d'autres études sur l'interface plasma/gaz/liquide et échantillon biologique doivent être réalisées.

5.3 Synopsis – Conclusions Principales

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des applications indicatives réalisées avec le réacteur R1 sous les deux régimes de fonctionnement. Ce réacteur a été défini (cf. **Sections 3.2** et **4.2**) comme un système approprié pour la production des ondes d'ionisation reproductibles et chimiquement riches. En plus, des conditions adéquates ont été trouvées pour les applications biomédicales. Les résultats montrés dans ce chapitre nous conduisent aux conclusions principales suivantes:

✚ Regardant le régime pulsé, le réacteur R1 a été employé pour réaliser deux applications biomédicales, c'est-à-dire, la stérilisation des bactéries et la cicatrisation des plaies. Pour les deux applications, les conditions du traitement ont été choisies pour: Q (He-O₂:99-1%)=2 slm, V_c =5 kV, f =10 kHz, r_c =1% et d =10 mm (la distance entre le tube céramique et l'échantillon).

Plus spécifiquement, dans le premier cas l'efficacité des ondes d'ionisation sur la destruction des bactéries *E. Coli* a été examinée. Les bactéries ont été exposées aux ondes d'ionisation pour 1, 2.5, 5 et 10 minutes. Concernant l'influence du gaz seul, aucune modification n'est observée sur la population de bactéries pendant 24 heures. Pour 1 minute de traitement, aucun effet direct n'est observé. Par contre, pendant les premières 6 heures après le traitement d'une minute, une perte de 1-log est obtenue. La population de bactéries survivantes reste pratiquement inaltérée au-delà de 6 heures. En revanche, pour 2.5 minutes de traitement, une perte de 1-log est obtenue directement après l'exposition aux ondes d'ionisation. Nous observons en effet une réduction instantanée de l'ordre de 1-log et nous pouvons remarquer qu'une stérilisation (presque) complète (6-log de réduction) est atteinte 3 heures après le traitement. Pour des temps de traitement plus élevés (cf. 5 et 10 minutes), ces tendances sont encore plus significatives. On remarque que pour une exposition ≥ 5 minutes, une réduction de 4-log est obtenue directement tandis que toutes les bactéries sont mortes 1 heure après le traitement. Ainsi, le temps d'exposition aux ondes d'ionisation joue un rôle très important pour la stérilisation des bactéries.

Regardant la deuxième application, les ondes d'ionisation produites avec le réacteur R1, sont appliquées pour 1 minute. La comparaison des brûlures traitées et non traitées a indiqué une amélioration de la cicatrisation induite par le plasma. Plus spécifiquement, 1 jour après le traitement l'effet induit par le plasma n'est pas visible. Par contre, 6 jours après, le progrès de la cicatrisation devient plus important pour la brûlure traitée. Enfin, 21 jours après le traitement, la brûlure traitée est presque guérie ce qui n'est pas le cas pour celle qui n'est pas exposée aux ondes d'ionisation.

✚ Dans le cas du régime sinusoïdal, le réacteur R1 a été employé pour le traitement des liposomes. Les conditions du traitement ont été choisies pour: Q (He)=2 slm, V_{cc} =11.5 kV, f =10 kHz et d =6 mm (la distance entre le tube céramique et l'échantillon).

Il a été trouvé que la concentration en lipides de la dispersion des liposomes est le facteur principal déterminant leur interaction avec les ondes d'ionisation. L'impact du plasma aux liposomes dispersés avec une concentration de lipides de 10 mg/ml est faible car, suivant une exposition de 5 min au plasma, un pourcentage de 7.5% de la calcéine encapsulée initialement est libérée. Pour 2 et 3 minutes d'exposition, l'effet n'est pas significatif statistiquement ($p > 0.05$). En revanche, lorsque les liposomes sont traités avec le plasma pour 4 minutes avec une concentration de lipides de 60 mg/ml, un pourcentage de 15% de la calcéine encapsulée initialement est libérée et l'effet devient important juste après 2 min d'exposition. Regardant l'effet du gaz lui-même (cf. flux de l'hélium à 2 slm sans le plasma), il est toujours faible en comparaison avec l'effet induit par le plasma (pour les mêmes conditions) impliquant que la modification sur la dispersion des liposomes est bien induite par le plasma. En outre, la libération de la calcéine mesurée sous l'effet du gaz neutre n'est pas significative, bien qu'une condensation significative des échantillons soit observée (les volumes finaux des échantillons après le traitement seulement avec le gaz varient entre 65-75% par rapport aux initiaux). Cependant, les condensations des volumes des échantillons sont encore plus élevées quand le plasma est allumé (les volumes finaux après le traitement avec le plasma varient entre 25-65% par rapport aux initiaux).

L'évaluation morphologique des liposomes avant et après l'exposition au plasma a révélé que la taille des liposomes et l'état de la surface sont modifiés comme une conséquence du traitement avec les ondes d'ionisation. En effet, avant le traitement, des liposomes plus petits (cf. diamètres entre 300-400 nm), sont facilement détectés dans la dispersion des liposomes simultanément avec de larges liposomes (cf. diamètres entre 5 et 6 μm) ayant une surface lisse. Cependant, après un traitement de 4 minutes avec le plasma pour une concentration de lipides de 60 mg/ml, nous observons uniquement des liposomes larges. L'observation plus précise des grandes structures de lipides révèle des vésicules, des surfaces perturbées et des structures agrégées.

En observant la morphologie des liposomes traités (comparés avec ceux non traités), il est possible de supposer que les ondes d'ionisation induisent une agrégation des liposomes et finalement une fusion des structures plus larges. En effet, la libération de colorant est faite pendant le processus de fusion des bicouches extérieurs des liposomes. De plus, la quantité de colorant libéré correspond à la quantité de colorant qui a été encapsulé entre les bicouches extérieures des liposomes. Ceci pourrait expliquer la libération plutôt faible des valeurs mesurées. D'après ces résultats il devient évident que

l'intégrité des liposomes est substantiellement affectée par le traitement avec les ondes d'ionisation et qu'elle dépend du temps du traitement.

En raison du champ électrique élevé au niveau de la pointe de l'électrode interne du réacteur (cf. fil en tungstène), des ondes d'ionisation sont développées et diverses espèces sont excitées via différents mécanismes comme, par exemple, l'impact électronique direct et l'effet Penning. Toutes ces particules sont considérées comme des transporteurs de l'énergie capables de transférer l'énergie dans le milieu des lipides ou/et aux membranes des liposomes. Leur intégrité est donc ainsi affectée indirectement ou/et directement. Les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote, les nitrates/nitrites et les peroxydes, soit sont introduits directement par la phase gazeuse dans la phase liquide, soit ils altèrent la composition chimique du milieu liquide dans lequel les liposomes sont dispersés.

Enfin, il a donc été montré ici que les liposomes peuvent être de bons modèles pour étudier les interactions entre les ondes d'ionisation et des cellules. Les liposomes peuvent aider au paramétrage de différents réacteurs pour les applications biomédicales. Les résultats présents fournissent une preuve préliminaire et d'autres études sur l'interface plasma/gaz/liquide et échantillon biologique doivent être réalisées.

Pour les deux régimes, le réacteur R1 représente un système approprié pour réaliser des applications biomédicales relatives aux bactéries, aux liposomes/cellules et à la cicatrisation des plaies. Plus important, les ondes d'ionisation induisent des effets directs mais aussi indirects dont sont visibles jusqu'à plusieurs heures suivant le traitement. L'efficacité du traitement est attribuée aux espèces (ré)actives de l'azote (RNS) et de l'oxygène (ROS) générées dans les ondes d'ionisation. Spécialement pour les applications biomédicales, ces espèces sont responsables pour le caractère thérapeutique du plasma. Cependant, le rôle d'autres paramètres (cf. chaleur, champ électrique, courant, radiation UV, espèces chargées, etc.) ne doit pas être négligé car ils peuvent générer une synergie avec les espèces réactives formées.

Conclusions Générales

La présente thèse visait à l'étude expérimentale de micro-plasmas froids générés à la pression atmosphérique avec différents réacteurs DBD fonctionnant avec des gaz nobles et mélanges gazeux et alimentés par deux types de hautes tensions, impulsionnelle et sinusoïdale. Le plasma généré a été caractérisé électriquement et optiquement en tenant en compte de l'influence des paramètres principaux de chaque système sur ces aspects microscopiques et macroscopiques. De plus, la biocompatibilité du plasma a été vérifiée en réalisant différentes applications biomédicales.

Le travail présent a mis en évidence le rôle important des paramètres de chaque système sur la nature physicochimique du plasma généré. Plus important, il est devenu clair que pour de conditions expérimentales optimisées, les sources plasmagènes représentent des outils prometteurs qui peuvent être adaptés dans divers domaines et spécialement dans la biomédecine. Les résultats obtenus supportent également les expériences réalisées dans différents travaux déjà publiés dans la littérature. Ces sources plasmagènes peuvent être employées pour le contrôle de la (ré)activité chimique de ces micro-plasmas. En outre, cette étude expérimentale tente de contribuer encore sur la compréhension de la nature physicochimique de ces micro-plasmas froids.

Nous devons clarifier ici que du point de vue de l'ingénierie des sources plasmagènes, la plupart de cette thèse est focalisée aux études paramétriques visées sur le contrôle des aspects électriques et optiques des micro-plasmas froids à la pression atmosphérique. Vers cette direction, ce travail représente une collection étendue des données proposant plusieurs méthodes pour modifier les caractéristiques du plasma. Il est démontré que ceci est possible en jouant avec les paramètres macroscopiques principaux de chaque système (pulsé ou sinusoïdal) comme le type et le débit du gaz plasmagène, l'amplitude et la fréquence de la tension, le rapport cyclique (dans le cas du régime pulsé) et la géométrie du réacteur. Plus spécifiquement, il est dévoilé que le changement de ces facteurs, peut influencer pas seulement la propagation des ondes d'ionisation guidées et la température du gaz, mais aussi la production des espèces chimiques (caractéristiques microscopiques). En outre, les résultats obtenus avec des différents réacteurs, gaz plasmagènes et alimentations électriques, ont été qualitativement comparés. Pour effectuer une comparaison quantitative entre deux conditions différentes, l'influence d'un paramètre global supplémentaire pourrait être considéré. Ce paramètre est la puissance injectée dans le plasma et les expériences correspondantes peuvent constituer le sujet d'une étude réalisée dans l'avenir.

Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse nous permettent de déduire les conclusions générales suivantes (voir aussi l'**Annexe 5** contenant des tableaux récapitulatives analytiques):

Régime Pulsé

✚ Bien que le plasma apparaisse comme une plume continue à l'œil, en réalité il se constitue par des ondes d'ionisation distinctes (« balles de plasma ») guidées par le tube diélectrique et le canal du gaz noble jeté dans l'air atmosphérique. Pendant un créneau de la tension, jusqu'à deux balles de plasma ont été générées selon les conditions choisies. Leur vitesse moyenne de propagation, comme elle est mesurée dans le cas du R2, varie dans la gamme $5 \times 10^6 - 40 \times 10^6$ cm/s et elle augmente progressivement en fonction du débit, de la tension et de la fréquence tandis qu'elle diminue avec le rapport cyclique. Sous les conditions examinées, la vitesse est maximisée pour les valeurs suivantes des paramètres: $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=10-15$ kHz et $r_c=0.5-5\%$. Regardant la propagation de la première balle de plasma (cf. générée pendant la montée de la tension), sa vitesse obtient sa valeur maximale ($\sim 40 \times 10^6$ cm/s) près de la sortie du tube puis elle diminue progressivement en couvrant une distance d'environ 40 mm dans l'air. La deuxième balle (cf. générée pendant la chute de la tension) obtient sa vitesse maximale ($\sim 30 \times 10^6$ cm/s) près de la sortie du tube également et elle est disparue dans les premiers 20 mm de la propagation dans l'air. Enfin, la deuxième balle présente une vitesse inférieure que la première balle le long de la propagation.

✚ La longueur de propagation des ondes d'ionisation générées en He pur avec le R1 augmente considérablement en fonction du débit du gaz obtenant sa valeur maximale d'environ 45 mm entre 1.4 et 2 slm. Ensuite, une petite augmentation est observée en fonction de la tension et de la fréquence (valeurs maximales pour $V_p=4.5-6.5$ kV et $f=5-15$ kHz) tandis qu'une diminution continue est notée en fonction du rapport cyclique (valeur maximale pour $r_c=0.5-2\%$).

Des tendances similaires ont été enregistrées pour le R2 opéré en He pur. Cependant, une valeur maximale plus élevée d'environ 50 mm a été obtenue pour les conditions suivantes: $Q=2$ slm, $V_p=7.5$ kV, $f=5-15$ kHz et $r_c=0.5-2\%$. Pour les deux réacteurs, l'addition de N_2 dans l'He résulte à une diminution continue de la longueur dont est beaucoup plus prononcée dans les mélanges He- O_2 . Concernant les mélanges réalisés en Ar, l'addition de l'azote agit très peu sur la longueur mais l' O_2 comme additif résulte à une décroissance rapide. Enfin, en gardant constantes les valeurs de paramètres du système, la longueur reste beaucoup plus courte dans le cas d'Ar par rapport l'He.

- ✚ Pour les deux réacteurs étudiés, le pic de courant total de la DBD augment en fonction de la tension et reste pratiquement constant avec le débit, la fréquence et le rapport cyclique. Les mélanges gazeux (He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂) influent très peu le pic de courant total mesuré. En comparant le R1 (diélectrique en alumine) avec le R2 (diélectrique en quartz) opérés en He pur, les valeurs de pic de courant pour le R1 sont presque 2 fois plus larges que leurs correspondantes du R2. Enfin, comparant l'He avec l'Ar, les pics de courant dans le cas d'Ar sont plus élevés (valeurs maximales pour l'He: 2.5 A-pic positive) / 2 A-pic négatif) et pour l'Ar: 3 A-pic positive) / 2.5 A-pic négatif).
- ✚ L'analyse de l'émission optique des ondes d'ionisation produites avec le R1 et le R2 en He pur et ces mélanges, a donné les émissions suivantes: Différentes raies atomiques de l'He (gaz plasmagène) émettant entre 500 et 750 nm, le monoxyde d'azote (NO_γ, 200-300 nm), le OH(A-X) (~309 nm), diverses bandes vibrationnelles du deuxième système positif (SPS) de l'azote (300-450 nm), du premier système négatif (FNS) de N₂⁺ (350-450 nm) et du premier système positif (FPS) de l'azote (500-900 nm), certaines raies atomiques de l'oxygène (O₂, 600-900 nm), les plus faibles raies atomiques de H_α et de H_β caractéristiques des séries balmer de l'hydrogène (656.3 et 482.13 nm respectivement) et finalement une faible émission par le NO_β (450-500 nm). En revanche, comparant l'He avec l'Ar, dans le cas d'Ar le N₂⁺(FNS) n'est pas détecté et très peu excitation est obtenue par l'O atomique, le NO_γ et le N₂(FPS).
- ✚ Regardant la production des espèces émissives principales le long de la distance de propagation, dans le cas du R1 deux tendances ont été obtenues: a) les émissions moléculaires (OH, N₂(SPS), N₂⁺(FNS)) sont optimisées entre 2.5 et 10 mm loin de la sortie du tube puis ils diminuent progressivement et b) les émissions atomiques (He, O, H_α) sont maximales juste à la sortie du tube et ils réduisent ensuite.

Dans le cas du R2, toutes les émissions sont maximales près de la sortie du tube puis une diminution continue est enregistrée. En enregistrant ces émissions en fonction des mélanges, pour le R1 nous avons observé que: a) la chimie des ondes d'ionisation est modifiée en fonction des mélanges gazeux (c'est le cas pour R2 aussi), b) dans les mélanges He-N₂ les émissions de NO_γ, de OH, de N₂(SPS) et de N₂(FPS) sont optimisées à un pourcentage de 1.47% de N₂ dans l'He, c) dans les mélanges He-O₂, l'excitation de l'O est optimisée à un pourcentage de 0.49% de O₂ dans l'He, d) dans les mélanges Ar-N₂, le N₂(SPS) augmente progressivement en obtenant sa valeur maximale à 2.44% de N₂ dans l'Ar et e) tous les autres espèces diminuent en fonction des mélanges pour les deux gaz. Dans le cas du R2, tous les émissions augmentent en fonction du débit, de la tension, de la fréquence et du rapport cyclique obtenant leurs valeurs maximales à $Q=2\text{slm}$, $V_p=7.5\text{ kV}$, $f=10\text{-}15\text{ kHz}$ et $r_c=1\text{-}5\%$.

Regardant les mélanges gazeux réalisés avec le R2, nous avons observé que: a) l'émission de NO_γ est optimisée pour 0.49% de N_2 dans l'He et pour 2.44% de N_2 dans l'Ar, aucune émission n'est observée avec l'addition de l' O_2 dans les deux gaz vecteurs et la production de NO_γ est favorisée in He (par rapport à l'Ar), b) les mêmes observations avec le NO_γ sont faites pour le $\text{N}_2(\text{FPS})$, c) regardant les espèces principales, dans les mélanges He- N_2 les émissions de OH, de $\text{N}_2(\text{SPS})$ et de $\text{N}_2^+(\text{FNS})$ sont optimisées à un pourcentage de 0.49% de N_2 dans l'He, d) dans les mélanges Ar- N_2 , le $\text{N}_2(\text{SPS})$ augmente progressivement en obtenant sa valeur maximale à 2.44% de N_2 dans l'Ar et e) tous les autres espèces diminuent en fonction des mélanges pour les deux gaz.

- ✚ En enregistrant l'évolution temporelle (dans un créneau de la tension) des espèces générées avec le R1 opéré en régime pulsé, il est trouvé que tous les espèces sont formées pendant la montée et la chute de la tension. L'émission de la plupart des espèces (cf. He, N_2 , N_2^+) est limitée dans le premiers 400 ns suivant la monte de la tension. Cependant, d'autres espèces comme le OH et le O durent plus longues temps (entre 600-1000 ns où encore plus) ce qui montre de différents mécanismes de production/destruction. De plus, en enregistrant la variation temporelle de l'émission totale des ondes d'ionisation (mesures avec un PMT), il a été trouvé qu'elle est affectée beaucoup par la tension. En fait, une différence d'environ 250 ns a été mesurée entre 7.3 kV et 3.5 kV. Les autres paramètres ne jouent qu'un petit rôle.
- ✚ Pour le réacteur R1, la température rotationnelle reste pratiquement constante en fonction de la distance (valeurs entre 320 et 350 K pour l'OH et le FNS respectivement) et des mélanges gazeux effectués en He et Ar (350 et 425 K pour le SPS dans le cas d'He et d'Ar respectivement). Dans le cas d'Ar, la température rotationnelle du SPS ne représente qu'une surestimation de la température du gaz.

Regardant l'évolution temporelle de la température dans un créneau de la tension, pendant la montée une valeur moyenne d'environ 321 et 413 K a été enregistrée pour l'OH et le FNS respectivement. Pendant la chute de la tension la valeur du FNS apparaisse presque constante (~324 K) mais pour l'OH elle est plus petite (~368 K). En tout cas, les températures mesurées sont assez élevées pour la biomédecine ($T < 313$ K). Ainsi, ces variations de la température ne doivent pas être négligées spécialement quand ces systèmes sont employés pour le traitement des échantillons thermosensibles. Même si la température macroscopique de plasma reste proche de l'ambiante, des effets synergétiques entre les variations temporelles de la température et les espèces réactives doivent être tenus en compte pour mieux comprendre les mécanismes d'interaction.

En mesurant la température rotationnelle de OH et de SPS dans le cas du R2, elle reste presque constante en fonction de la tension (~ 300 K entre 3.5 et 7.5 kV), de la fréquence (~ 300 K entre 1-15 kHz) et du rapport cyclique (~ 300 K entre 0.5 et 60%) mais elle diminue en fonction du débit (valeur minimum d'environ 300 K à 2 slm). Ces températures se trouvent en dessous des valeurs demandées par la biomédecine ce qui rend ce réacteur utile pour réaliser des applications biomédicales. En outre, la température vibrationnelle a été trouvée d'être presque un ordre de grandeur plus large (~ 3300 K) que la rotationnelle impliquant une nature hors-équilibre des ondes d'ionisation ce qui est désirable pour une réactivité chimique élevée.

Concernant les températures rotationnelles de OH et de SPS en fonction des mélanges He-N₂/O₂ et Ar-N₂/O₂ pour le cas de R2, une petite augmentation est enregistrée pour le OH (de ~ 310 K à ~ 350 K) tandis que la température de SPS reste constant (~ 310 K et ~ 350 K pour l'He et l'Ar, respectivement). Pour encore une fois, la température rotationnelle du SPS dans le cas d'Ar ne représente qu'une surestimation de la température du gaz. Enfin, concernant la température vibrationnelle, elle reste pratiquement constante en fonction des mélanges et elle est presque un ordre de grandeur plus large que la rotationnelle. Plus important, elle est plus élevée dans les mélanges d'He (~ 3000 K) en la comparant avec le cas d'Ar (~ 2000 K) ce qu'implique que moins d'énergie est transférée aux molécules dans les décharges d'Ar. Ceci est également supporté par des photographies en haute résolution de deux décharges pour lesquelles, les plumes de plasma générées en He sont visiblement plus longues par rapport à elles générées en Ar ($L=30-50$ mm pour le cas d'He et $L=8-20$ mm pour le cas de l'Ar).

Régime Sinusoïdal

- ✚ La plume du plasma généré en He pur avec le réacteur R1, présente une longueur maximale d'environ 35 mm pour $V_{cc}=11.5$ kV, $f=10$ kHz et $Q=2$ slm. Une grande reproductibilité est obtenue pour le courant total de la DBD dont obtient une valeur crête-à-crête d'environ 10 mA. En outre, similairement avec le régime pulsé, le plasma se constitue par des ondes d'ionisation (« balles de plasma ») guidées par le tube diélectrique et le canal du gaz noble pénétrant dans l'air atmosphérique. Les caractéristiques optiques spatiotemporels des ondes d'ionisation ont été étudiés à l'aide du réacteur R3. Pour le régime pulsé, pendant une période de la tension, deux ondes d'ionisation (maximum) ont été enregistrées. Cependant, pour le régime sinusoïdal, pendant la mi-période positive de la tension nous avons enregistré de trois jusqu'à cinq balles de plasma. Pendant la mi-période négative de la tension, seulement une balle de plasma a été enregistrée.

Pour le R3, le courant total DBD mesuré présente une valeur crête-à-crête d'environ 50-60 mA. Le courant des ondes d'ionisation obtient une valeur de crête ≤ 0.5 mA. La longueur de propagation des ondes d'ionisation générées avec le R3 en He pur est beaucoup influencée par la tension ($L_{max}=30$ mm à $V_{cc}=11$ kV) et le débit du gaz ($L_{max}=30$ mm à $V_{cc}=2$ slm) mais elle reste pratiquement constante avec la fréquence dans la gamme 7-15 kHz. En mesurant la vitesse moyenne de propagation des ondes d'ionisation, les valeurs obtenues pour la première, la deuxième et la troisième onde d'ionisation sont égales à 0.9×10^6 , 1.5×10^6 et 0.65×10^6 cm/s, respectivement. La première onde d'ionisation se propage pour une distance d'environ 10-12 mm tandis que la deuxième se propage pour une distance presque double (~20-25 mm). La troisième onde d'ionisation est détectable jusqu'à une distance d'environ 10-12 mm. Ces résultats ont été vérifiés également à l'aide d'une caméra ICCD. En enregistrant la vitesse instantanée à l'aide de l'ICCD, il a été trouvé que la propagation des ondes d'ionisation est séparée en trois phases, c'est-à-dire, le lancement, la propagation et la dégradation.

✚ En outre, l'activité lumineuse des ondes d'ionisation, générées avec les réacteurs R1 et R3 en He pur, est analysée à l'aide de la SEO. Pour les deux réacteurs, diverses espèces émissives ont été détectées dans la région spectrale 250-750 nm suggérant une riche réactivité chimique. Les transitions suivantes sont principalement identifiées (identiquement qu'avec le régime pulsé): OH(A-X) à 309 nm, N₂(SPS) (C-B) à 337.13 nm, N₂⁺(FNS) (B-X) à 391.44 nm et He excité (cf. 3¹P-2¹S à 501.5 nm, 3³D-2³P à 587.5 nm, 3¹D-2¹P à 667.8 nm et 3³S-2³P à 706.5 nm). Concernant l'oxygène atomique, il n'est pas détectable ici à cause d'une limitation expérimentale imposée par la bande passante du monochromateur utilisé. Cependant il est légitime de supposer sa présence.

Les émissions des différentes bandes de NO_γ et de N₂(FPS) générées en régime sinusoïdal avec le R1 opéré en He pur, sont comparables avec le bruit du fond. Dans le cas du R3, nous avons étudié les émissions des espèces principales (OH, SPS, FNS et He) en fonction de la distance le long de propagation. Il a été trouvé que les intensités de toutes les espèces sont maximisées dans les premières 10 mm de la propagation suggérant une réactivité chimique élevée dans cette zone.

✚ Concernant la température du gaz dans le cas du R1, elle a été trouvée adéquate pour les applications biomédicales (~309 K, estimée à partir de la structure rotationnelle de N₂(SPS)). Cependant, pour le cas du R3, les valeurs mesurées à partir de OH et de SPS (350-400 K) sont assez élevées. Mais, en changeant les différents paramètres du système

comme l'amplitude de la tension, la fréquence, le débit du gaz et la longueur de l'électrode externe de la DBD, la température du gaz peut être réduite significativement. Ceci a été confirmé à l'aide des réacteurs R4 (diélectrique en alumine) et R5 (diélectrique en quartz) pour lesquels, la température du gaz (He ou Ar) a été estimée à l'aide d'un système de thermistance en mesurant la température maximale de l'électrode externe de la DBD. Il a été trouvé que la température augmente en fonction de la tension (lorsque la tension varie entre 7 et 11 kV, la température varie entre 313-338 K pour He et 323-353 K pour l'Ar) et de la fréquence (lorsque la fréquence varie entre 7 et 19 kHz, la température varie entre 313-373 K pour He et 323-393 K pour l'Ar) mais elle diminue avec le débit du gaz (lorsque le débit varie entre 0.5 et 3 slm, la température varie entre 353-323 K pour He et 358-333 K pour l'Ar). Ces variations sont en bon accord avec les mesures spectroscopiques réalisées au cas du R3.

Enfin, pour le cas du R4 (diélectrique en alumine), en augmentant la longueur de l'électrode externe de la DBD, une élévation continue est observée sur la température (lorsque la longueur change de 5 à 30 mm, la température augmente de ~318 K à ~338 K) impliquant une influence imposée par l'accroissement du volume de la DBD. Par contre, pour le cas du R5 (diélectrique en quartz), nous avons observé une légère modification de la température (lorsque la longueur change de 5 à 30 mm, la température augmente très peu de ~305 K à ~308 K). En plus, pour le R5, les températures mesurées restent plus faibles par rapport à celles enregistrées pour le R4 (15-35 K sous les conditions examinées).

Applications Réalisées sous les deux Régimes

✚ Regardant le régime pulsé, le réacteur R1 a été employé pour réaliser deux applications biomédicales, c'est-à-dire, la stérilisation des bactéries et la cicatrisation des plaies. Pour les deux applications, les conditions du traitement ont été choisies pour: Q (He-O₂:99-1%)=2 slm, V_c =5 kV, f =10 kHz, r_c =1% et d =10 mm (la distance entre le tube céramique et l'échantillon).

Plus spécifiquement, dans le premier cas l'efficacité des ondes d'ionisation sur la destruction des bactéries *E. Coli* a été examinée. Les bactéries ont été exposées aux ondes d'ionisation pour 1, 2.5, 5 et 10 minutes. Concernant l'influence du gaz seul, aucune modification n'est observée sur la population de bactéries pendant 24 heures. Pour 1 minute de traitement, aucun effet direct n'est observé. Par contre, pendant les premières 6 heures

après le traitement d'une minute, une perte de 1-log est obtenue. La population de bactéries survivantes reste pratiquement inaltérée au-delà de 6 heures. En revanche, pour 2.5 minutes de traitement, une perte de 1-log est obtenue directement après l'exposition aux ondes d'ionisation. Nous observons en effet une réduction instantanée de l'ordre de 1-log et nous pouvons remarquer qu'une stérilisation (presque) complète (6-log de réduction) est atteinte 3 heures après le traitement. Pour des temps de traitement plus élevés (cf. 5 et 10 minutes), ces tendances sont encore plus significatives. On remarque que pour une exposition ≥ 5 minutes, une réduction de 4-log est obtenue directement tandis que toutes les bactéries sont mortes 1 heure après le traitement. Ainsi, le temps d'exposition aux ondes d'ionisation joue un rôle très important pour la stérilisation des bactéries.

Regardant la deuxième application, les ondes d'ionisation produites avec le réacteur R1, sont appliquées pour 1 minute. La comparaison des brûlures traitées et non traitées a indiqué une amélioration de la cicatrisation induite par le plasma. Plus spécifiquement, 1 jour après le traitement l'effet induit par le plasma n'est pas visible. Par contre, 6 jours après, le progrès de la cicatrisation devient plus important pour la brûlure traitée. Enfin, 21 jours après le traitement, la brûlure traitée est presque guérie ce qui n'est pas le cas pour celle qui n'est pas exposée aux ondes d'ionisation.

✚ Dans le cas du régime sinusoïdal, le réacteur R1 a été employé pour le traitement des liposomes. Les conditions du traitement ont été choisies pour: $Q(\text{He})=2$ slm, $V_{cc}=11.5$ kV, $f=10$ kHz et $d=6$ mm (la distance entre le tube céramique et l'échantillon).

Il a été trouvé que la concentration en lipides de la dispersion des liposomes est le facteur principal déterminant leur interaction avec les ondes d'ionisation. L'impact du plasma aux liposomes dispersés avec une concentration de lipides de 10 mg/ml est faible car, suivant une exposition de 5 min au plasma, un pourcentage de 7.5% de la calcéine encapsulée initialement est libérée. Pour 2 et 3 minutes d'exposition, l'effet n'est pas significatif statistiquement ($p>0.05$). En revanche, lorsque les liposomes sont traités avec le plasma pour 4 minutes avec une concentration de lipides de 60 mg/ml, un pourcentage de 15% de la calcéine encapsulée initialement est libérée et l'effet devient important juste après 2 min d'exposition. Regardant l'effet du gaz lui-même (cf. flux de l'hélium à 2 slm sans le plasma), il est toujours faible en comparaison avec l'effet induit par le plasma (pour les mêmes conditions) impliquant que la modification sur la dispersion des liposomes est bien induite par le plasma. En outre, la libération de la calcéine mesurée sous l'effet du gaz

neutre n'est pas significative, bien qu'une condensation significative des échantillons soit observée (les volumes finaux des échantillons après le traitement seulement avec le gaz varient entre 65-75% par rapport aux initiaux). Cependant, les condensations des volumes des échantillons sont encore plus élevées quand le plasma est allumé (les volumes finaux après le traitement avec le plasma varient entre 25-65% par rapport aux initiaux).

L'évaluation morphologique des liposomes avant et après l'exposition au plasma a révélé que la taille des liposomes et l'état de la surface sont modifiés comme une conséquence du traitement avec les ondes d'ionisation. En effet, avant le traitement, des liposomes plus petits (cf. diamètres entre 300-400 nm), sont facilement détectés dans la dispersion des liposomes simultanément avec de larges liposomes (cf. diamètres entre 5 et 6 μm) ayant une surface lisse. Cependant, après un traitement de 4 minutes avec le plasma pour une concentration de lipides de 60 mg/ml, nous observons uniquement des liposomes larges. L'observation plus précise des grandes structures de lipides révèle des vésicules, des surfaces perturbées et des structures agrégées.

En observant la morphologie des liposomes traités (comparés avec ceux non traités), il est possible de supposer que les ondes d'ionisation induisent une agrégation des liposomes et finalement une fusion des structures plus larges. En effet, la libération de colorant est faite pendant le processus de fusion des bicouches extérieures des liposomes. De plus, la quantité de colorant libéré correspond à la quantité de colorant qui a été encapsulé entre les bicouches extérieures des liposomes. Ceci pourrait expliquer la libération plutôt faible des valeurs mesurées. D'après ces résultats il devient évident que l'intégrité des liposomes est substantiellement affectée par le traitement avec les ondes d'ionisation et qu'elle dépend du temps du traitement.

En raison du champ électrique élevé au niveau de la pointe de l'électrode interne du réacteur (cf. fil en tungstène), des ondes d'ionisation sont développées et diverses espèces sont excitées via différents mécanismes comme, par exemple, l'impact électronique direct et l'effet Penning. Toutes ces particules sont considérées comme des transporteurs de l'énergie capables de transférer l'énergie dans le milieu des lipides ou/et aux membranes des liposomes. Leur intégrité est donc ainsi affectée indirectement ou/et directement. Les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote, les nitrates/nitrites et les peroxydes, soit sont introduits directement par la phase gazeuse dans la phase liquide, soit ils altèrent la composition chimique du milieu liquide dans lequel les liposomes sont dispersés.

Enfin, il a donc été montré ici que les liposomes peuvent être de bons modèles pour étudier les interactions entre les ondes d'ionisation et des cellules. Les liposomes peuvent aider au paramétrage de différents réacteurs pour les applications biomédicales. Les résultats présents fournissent une preuve préliminaire et d'autres études sur l'interface plasma/gaz/liquide et échantillon biologique doivent être réalisées.

✚ Pour les deux régimes, le réacteur R1 représente un système approprié pour réaliser des applications biomédicales relatives aux bactéries, aux liposomes/cellules et à la cicatrisation des plaies. Plus important, les ondes d'ionisation induisent des effets directs mais aussi indirects dont sont visibles jusqu'à plusieurs heures suivant le traitement. L'efficacité du traitement est attribuée aux espèces (ré)actives de l'azote (RNS) et de l'oxygène (ROS) générées dans les ondes d'ionisation. Spécialement pour les applications biomédicales, ces espèces sont responsables pour le caractère thérapeutique du plasma. Cependant, le rôle d'autres paramètres (cf. chaleur, champ électrique, courant, radiation UV, espèces chargées, etc.) ne doit pas être négligé car ils peuvent générer une synergie avec les espèces réactives formées.

Perspectives

L'étude présente a voulu de souligner les avantages des micro-plasmas froids à la pression atmosphérique responsables pour leur large applicabilité aux différents domaines de la recherche scientifique. Il a été démontré que les paramètres principaux d'un système (pulsé ou sinusoïdal) peuvent jouer un rôle essentiel sur la nature physicochimique des ondes d'ionisation guidées. Ceci a été réalisée au moyen de mesures électriques et optiques effectuées à l'aide des différents outils de diagnostic, c'est-à-dire, sondes de tension et de courant, appareil photos, photomultiplicateurs, caméras à haute vitesse (ICCD) et spectromètres-monochromateurs.

Au fur et à mesure que cette étude avançait, des exigences et des idées supplémentaires naissaient, lesquelles pourraient constituer l'objet des travaux futurs:

D'abord, une forte nécessité surgit de distinguer le courant des ondes d'ionisation guidées par le courant total du circuit (déplacement et conduction). L'évaluation de ce courant le long de propagation des ondes d'ionisation apparaît essentiel spécialement pour les applications biomédicales.

Ensuite, la méthode de la spectroscopie d'émission optique adoptée dans ce travail, peut être appliquée seulement pour les analyses basées sur les espèces émissives générées dans les ondes d'ionisation. Ainsi, une exigence cruciale porte également sur l'étude systématique des espèces réactives non émissives dont sont produites dans les ondes d'ionisation. Ceci pourrait être possible en réalisant des expériences à l'aide de la spectroscopie d'absorption (LIF, TALIF, etc.) et de la spectrométrie de masse, représentant d'autres techniques de caractérisation très prometteuses.

De plus, ça serait très intéressant de coupler les résultats expérimentaux spectroscopiques obtenus dans le cadre de ce travail avec des modélisations cinétiques de la réactivité chimique des ondes d'ionisation pour comprendre mieux les mécanismes de la création de différentes espèces et évaluer leur contribution sur les tendances expérimentales enregistrées.

Enfin, un concept intéressant ça serait de comparer quantitativement les deux régimes de fonctionnement (pulsé et sinusoïdal). Ceci pourrait être réalisé en utilisant le même réacteur (par exemple, le R1 représente un bon système) et en déterminant la concentration des espèces réactives générées dans les ondes d'ionisation. Ceci pourrait être effectuée d'après une calibration absolue de chaque système. Pour réaliser une comparaison fiable, les conditions des expériences doivent être gardées identiques entre les deux régimes. En conséquence, le meilleur système pourrait être déterminée par rapport à la production des espèces réactives et les applications.

Enfin, du point de vu des applications, l'utilisation des espèces-sondes chimiques représenterait également une autre méthode pour la détection des espèces (ré)actives générées dans la phase liquide lorsque le plasma est adopté pour le traitement des échantillons dispersés dans des milieux liquides (bactéries, cellules, liposomes, etc.).

Annexes

Annexe 1: Espèces émissives identifiées dans les ondes d'ionisation générées avec le réacteur R2 dans He–N₂/O₂ et Ar–N₂/O₂

Tableau I. Transitions vibrationnelles de NO_γ identifiées dans la région 200 - 280 nm.

Espèces	λ (nm)	Transition		Espèces	λ (nm)	Transition	
		vibronnelle:	v' ³ -v'' (Δv)			vibronnelle:	v' ³ -v'' (Δv)
NO_γ: A²Σ⁺-X²Π	203.57 ^(*)	3-1 (+2)		NO_γ: A²Σ⁺-X²Π	255.90 ^(*)	1-4 (-3)	
>>	205.28 ^(*)	2-0 (+2)		>>	263.90 ^(*)	2-5 (-3)	
>>	215.49 ^(*)	1-0 (+1)		>>	267.10 ^(*)	1-5 (-4)	
>>	222.24 ^(*)	2-2 (0)		>>	275.52 ^(*)	2-7 (-5)	
>>	224.54 ^(*)	1-1 (0)					
>>	228.98 ^(*)	3-4 (-1)					
>>	231.63 ^(*)	2-3 (-1)					
>>	237.02 ^(*)	0-1 (-1)					
>>	244.70 ^(*)	1-3 (-2)					
>>	259.57 ^(*)	0-3 (-3)					
>>	272.22 ^(*)	0-4 (-4)					

^(*)Référence [238,251,260]

Tableau II. Transitions vibrationnelles de N₂(FPS) identifiées dans la région 500 - 900 nm.

Espèces	Transition		Espèces	Transition	
	λ (nm)	vibrationnelle: $v'-v''$ (Δv)		λ (nm)	vibrationnelle: $v'-v''$ (Δv)
N₂(FPS): B³Π_g-A³Σ^+_u	537.28 ^(*)	12-7 (+5)	N₂(FPS): B³Π_g-A³Σ^+_u	670.48 ^(*)	5-2 (+3)
>>	544.23 ^(*)	10-5 (+5)	>>	678.86 ^(*)	4-1 (+3)
>>	575.52 ^(*)	12-8 (+4)	>>	687.50 ^(*)	3-0 (+3)
>>	580.43 ^(*)	11-7 (+4)	>>	696.78 ^(*)	9-7 (+2)
>>	585.44 ^(*)	10-6 (+4)	>>	716.48 ^(*)	7-5 (+2)
>>	590.60 ^(*)	9-5 (+4)	>>	727.33 ^(*)	6-4 (+2)
>>	595.90 ^(*)	8-4 (+4)	>>	738.66 ^(*)	5-3 (+2)
>>	601.36 ^(*)	7-3 (+4)	>>	750.39 ^(*)	4-2 (+2)
>>	625.28 ^(*)	11-8 (+3)	>>	762.62 ^(*)	3-1 (+2)
>>	632.29 ^(*)	10-7 (+3)	>>	775.32 ^(*)	2-0 (+2)
>>	639.47 ^(*)	9-6 (+3)	>>	789.64 ^(*)	7-6 (+1)
>>	646.85 ^(*)	8-5 (+3)	>>	804.74 ^(*)	6-5 (+1)
>>	654.48 ^(*)	7-4 (+3)	>>	872.23 ^(*)	2-1 (+1)
>>	662.36 ^(*)	6-3 (+3)	>>	891.24 ^(*)	1-0 (+1)

^(*) Reference [260,261]

Tableau III. Espèces émissives principales identifiées dans les mélanges He-N₂ et He-O₂.

Espèces	λ (nm)	Transition vibrationnell e: $v'-v''$ (Δv)	Niveau inférieur E_l (ev)	Niveau supérieur E_u (ev)	Durée de vie radiative τ (ns)
NO_γ: A²Σ⁺-X²Π	Voir Tableau I	Voir Tableau I			
OH: A²Σ⁺-X²Π	309 ⁽ⁱ⁾	0-0 (0)		4 ^(h)	690 ^(a, b)
N₂(SPS): C³Π_u-B³Π_g	315.93 ⁽ⁱ⁾	1-0 (+1)	7.35 ^(f)	11.1 ^(d)	36.6-41±3 ^(a, b, c)
>>	337.13 ⁽ⁱ⁾	0-0 (0)	>>	>>	36.6-42±2 ^(a, b, c)
>>	357.69 ⁽ⁱ⁾	0-1 (-1)	>>	>>	>>
>>	380.49 ⁽ⁱ⁾	0-2 (-2)	>>	>>	>>
N₂⁺(FNS): B²Σ_u⁺- X²Σ_g⁺	391.44 ⁽ⁱ⁾	0-0 (0)	15.58 ^(f)	18.8 ^(h)	66 ^(a, b)
>>	427.81 ⁽ⁱ⁾	0-1 (-1)	>>	>>	>>
>>	470.92 ⁽ⁱ⁾	0-2 (-2)	>>	>>	>>
N₂(FPS): B³Π_g-A³Σ_u⁺	Voir Tableau II	Voir Tableau II			
He: 3¹P-2¹S	501.50 ^(g)	-	20.61 ^(g)	23.8 ^(g)	
He: 3³D-2³P	587.50 ^(g)	-	20.96 ^(g)	23.07 ^(g)	
H_α: n=3-n=2	656.30 ^(g)	-	10.19 ^(g)	12.08 ^(g)	14-45 ^(d)
He: 3¹D-2¹P	667.80 ^(g)	-	20.96 ^(g)	22.71 ^(g)	
He: 3³S-2³P	706.50 ^(g)	-	20.96 ^(g)	22.71 ^(g)	64.6 ^(a)
He: 3¹S-2¹P	728.13 ^(g)	-	21.21 ^(g)	22.92 ^(g)	
O: ⁵P-⁵S⁰	777.53 ^(g)	-	9.14 ^(g)	10.74 ^(g)	27 ^(d)
O: ³P-³S⁰	844.63 ^(g)	-	9.52 ^(g)	10.98 ^(g)	34.7 ^(e)
^(a) Reference [77]	^(d) Reference [81]	^(g) Reference [NIST database]			
^(b) Reference [99]	^(e) Reference [262]	^(h) Reference [90]			
^(c) Reference [226]	^(f) Reference [263]	⁽ⁱ⁾ Reference [260]			

Table IV. Espèces émissives principales identifiées dans les mélanges Ar-N₂ et Ar-O₂.

Espèces	λ (nm)	Transition vibrationnelle : $v'-v''$ (Δv)	Niveau inférieur E_l (ev)	Niveau supérieur E_u (ev)	Durée de vie radiative τ (ns)
NO_γ: A²Σ⁺-X²Π	Voir Tableau I	Voir Tableau I			
OH: A²Σ⁺-X²Π	309 ⁽ⁱ⁾	0-0 (0)		4 ^(h)	690 ^(a, b)
N₂(SPS): C³Π_u-B³Π_g	315.93 ⁽ⁱ⁾	1-0 (+1)	7.35 ^(f)	11.1 ^(d)	36.6-41±3 ^(a, b, c)
>>	337.13 ⁽ⁱ⁾	0-0 (0)	>>	>>	36.6-42±2 ^(a, b, c)
>>	357.69 ⁽ⁱ⁾	0-1 (-1)	>>	>>	>>
>>	380.49 ⁽ⁱ⁾	0-2 (-2)	>>	>>	>>
N₂(FPS): B³Π_g-A³Σ⁺_u	Voir Tableau II	Voir Tableau II			
Ar: 2p₃-1s₅	706.72 ^(f, j)	-	11.54 ^(f)	13.30 ^(f)	29 ^(h)
Ar: 2p₂-1s₄	727.29 ^(f, j)	-	11.62 ^(f)	13.32 ^(f)	28.3 ^(h)
Ar: 2p₃-1s₄	738.39 ^(f, j)	-	11.62 ^(f)	13.30 ^(f)	29 ^(h)
Ar: 2p₁-1s₂	750.38 ^(f, j)	-	11.82 ^(f)	13.47 ^(f)	21.7 ^(h)
Ar: 2p₅-1s₄	751.46 ^(f, j)	-	11.62 ^(f)	13.27 ^(f)	24.4 ^(h)
Ar: 2p₆-1s₅	763.51 ^(f, j)	-	11.54 ^(f)	13.17 ^(f)	29.4 ^(h)
Ar: 2p₂-1s₃	772.37 ^(f, j)	-	11.72 ^(f)	13.32 ^(f)	28.3 ^(h)
O: ⁵P-⁵S⁰	777.53 ^(f)	-	9.14 ^(f)	10.74 ^(f)	27 ^(d)
Ar: 2p₄-1s₃	794.81 ^(f, j)	-	11.72 ^(f)	13.28 ^(f)	29.3 ^(h)
Ar: 2p₆-1s₄	800.61 ^(f, j)	-	11.62 ^(f)	13.17 ^(f)	29.4 ^(h)
Ar: 2p₈-1s₅	801.47 ^(f, j)	-	11.54 ^(f)	13.09 ^(f)	30.6 ^(h)
Ar: 2p₉-1s₅	811.53 ^(f, j)	-	11.54 ^(f)	13.07 ^(f)	30.7 ^(h)
Ar: 2p₂-1s₂	826.45 ^(f, j)	-	11.82 ^(f)	13.32 ^(f)	28.3 ^(h)
Ar: 2p₃-1s₂	840.82 ^(f, j)	-	11.82 ^(f)	13.30 ^(f)	29 ^(h)
Ar: 2p₈-1s₄	842.86 ^(f, j)	-	11.62 ^(f)	13.09 ^(f)	30.6 ^(h)
O: ³P-³S⁰	844.63 ^(g)	-	9.52 ^(g)	10.98 ^(g)	34.7 ^(e)
Ar: 2p₄-1s₂	852.14 ^(f, j)	-	11.82 ^(f)	13.28 ^(f)	29.3 ^(h)

(a) Reference [77] (d) Reference [81] (g) Reference [90] (j) Reference [264,265]

(b) Reference [99] (e) Reference [263] (h) Reference [238]

(c) Reference [226] (f) Reference [NIST database] (i) Reference [260]

Annexe 2: Evaluation de la réponse spectrale des systèmes d'analyse optique

Différentes mesures spectroscopiques ont été réalisées pour les réacteurs alimentés en régime impulsif et sinusoïdal. Un point important dans tous les cas est lié au calibrage de l'ensemble du système spectroscopique (cf. la fibre optique, le spectromètre/monochromateur, le détecteur de la lumière, etc.) afin de déterminer sa réponse spectrale.

Tout d'abord, le calibrage par rapport à la longueur d'onde doit être réalisé. Ceci est fait facilement à l'aide d'une lampe spectrale (ou le plasma lui-même). Par exemple une lampe Hg/Ar peut être utilisée fournissant des raies du mercure et de l'argon émettant dans une large gamme spectrale. Ainsi, la calibration est réalisée en comparant les longueurs d'onde expérimentales avec des transitions fournies par les fabricants de ces sources. Cependant, plus d'effort est nécessaire pour le calibrage de l'intensité. Ce dernier peut être un calibrage relatif ou absolu. Avec un calibrage relatif, nous considérons seulement la sensibilité spectrale du système spectroscopique le long de l'axe de la longueur d'onde. Un calibrage absolu fournit des spectres calibrés offrant un accès direct aux paramètres du plasma comme, par exemple, la densité des différentes espèces générées. Pour effectuer une calibration de l'intensité, des sources lumineuses sont utilisées pour lesquelles le rayonnement spectral est connu. Concernant la gamme spectrale VIS-NIR, régulièrement examinée dans la littérature pour les systèmes d'ondes d'ionisation, les lampes spectrales au tungstène sont souvent utilisées. De plus, pour une extension dans la gamme UV-200 nm, le rayonnement continu des lampes de deutérium est généralement utilisé. Un point très important pendant la procédure de calibrage est d'enregistrer l'intensité de la source lumineuse avec le système spectroscopique en évitant une saturation du détecteur de la lumière. Dans ce cas nous devons être très soigneux en utilisant des ouvertures spécifiques et en réglant de manière appropriée les paramètres du spectromètre (cf. ouverture des fentes, temps d'intégration, etc.).

Dans le cadre de ce travail, les calibrages relatifs de l'intensité ont été réalisés pour chaque système (cf. pulsé et sinusoïdal). De ce fait, les intensités des espèces émettant aux différentes longueurs d'onde, sont comparables. Pour y parvenir, la sensibilité spectrale relative du système a été estimée à l'aide d'une lampe spectrale Newport® 6333. Selon le fabricant de la lampe, quand elle est polarisée à 12 V (TDK-Lambda® SWS150-12), celle-ci atteint une température de 3300 K. En considérant l'irradiance spectrale théorique d'un corps noir à 3300 K et la réponse expérimentale du système sur la lampe, des coefficients correcteurs sont obtenus. Ces facteurs de correction sont

ensuite appliqués aux spectres globaux enregistrés dans la gamme spectrale 300-1100 nm (cf. spectres globaux de l'émission optique des ondes d'ionisation). Concernant la région 200-300 nm, l'émissivité de la lampe est trop faible pour faire une calibration fiable. Ensuite nous présenterons les procédures de calibration suivies pour les deux systèmes.

A. Régime pulsé

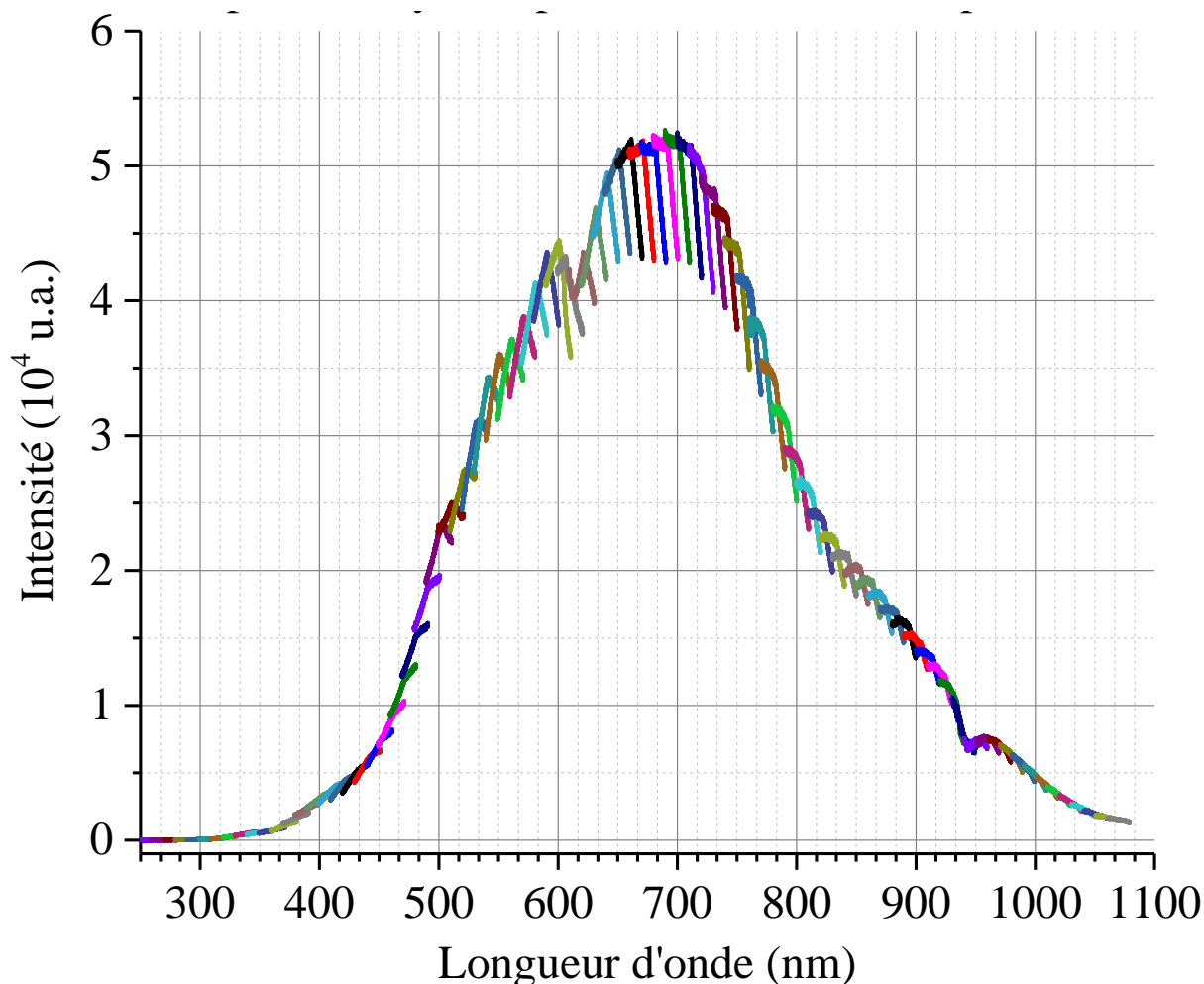


Figure 1. *Spectre de référence enregistré avec la lampe Newport® 6333, le spectromètre Jobin Yvon® 1000M, la fibre optique Ceramoptec® UV 1500/1590N et la camera CCD 3000V dans la région 300-1100 nm. Ceci est obtenu en combinant plusieurs fenêtres de 20 nm (cf. pas de la CCD) qui se chevauche entre eux.*

D'abord, la lumière émise par la lampe Newport® 6333 est enregistré comme illustré dans la **Figure 1** (cf. spectre de référence). Les fentes et le temps d'intégration du spectromètre ont été ajustés de manière appropriée pour éviter une saturation de la CCD. La gamme de la longueur d'onde (cf. 300-1100 nm) a été balayée en déplaçant le réseau du spectromètre avec un pas fixé (cf. 20 nm) de manière à obtenir un certain chevauchement entre les différentes fenêtres. De cette façon, nous obtenons divers points d'intersection des régions enregistrées (cf. **Figure 2** pour une illustration détaillée). En traitant ces données à l'aide du logiciel Matlab™ nous obtenons la courbe illustrée dans la **Figure 3**. Cette procédure est nécessaire car il n'est pas facile d'enregistrer la courbe de réponse du système en mettant la CCD dans un mode d'opération continu pour balayer toute la région spectrale directement.

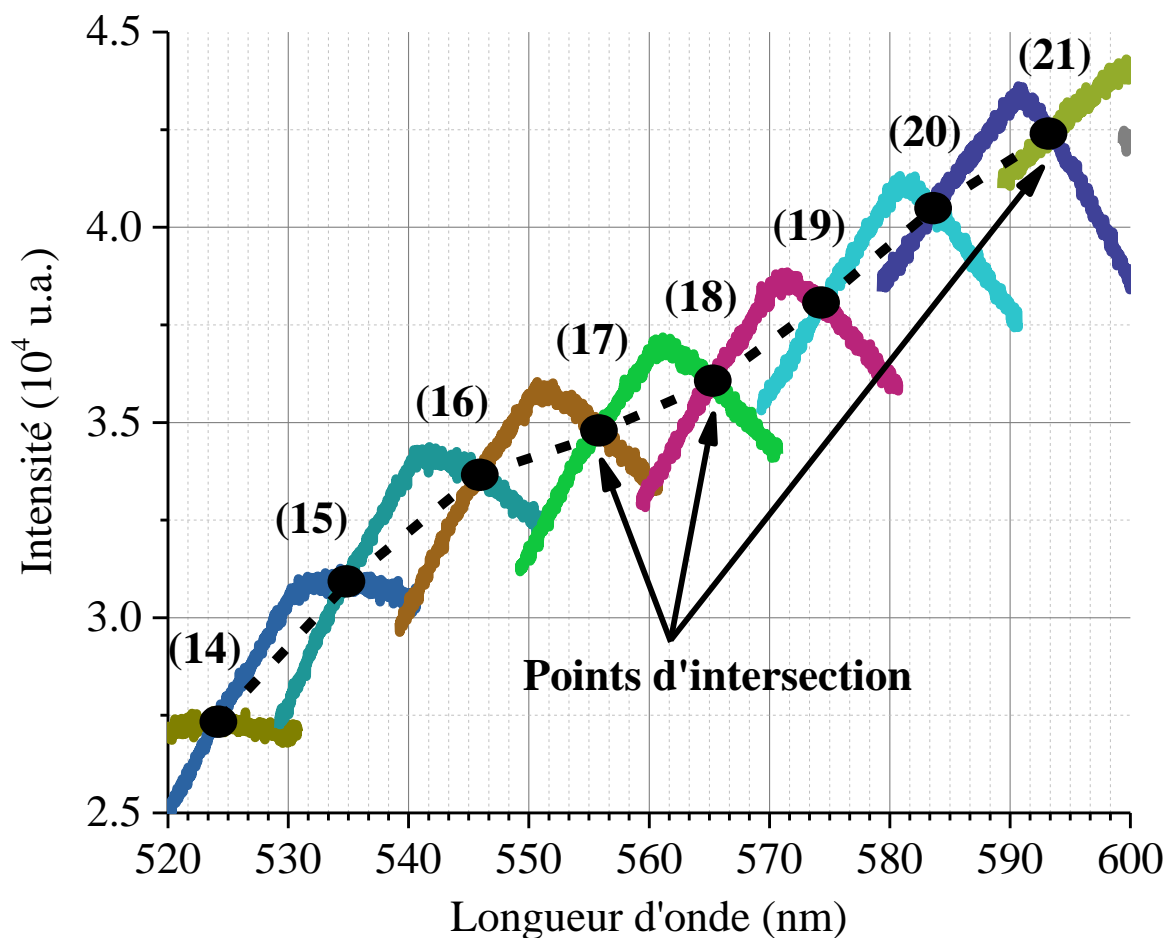


Figure 2. Illustration de la méthode de reproduction du spectre de l'émission optique de la lampe Newport® 6333 obtenu avec le spectromètre Jobin Yvon® 1000M, la fibre optique Ceramoptec® UV 1500/1590N et la camera CCD 3000V dans la région 300-1100 nm en joignant différents points d'intersection des fenêtres choisies.

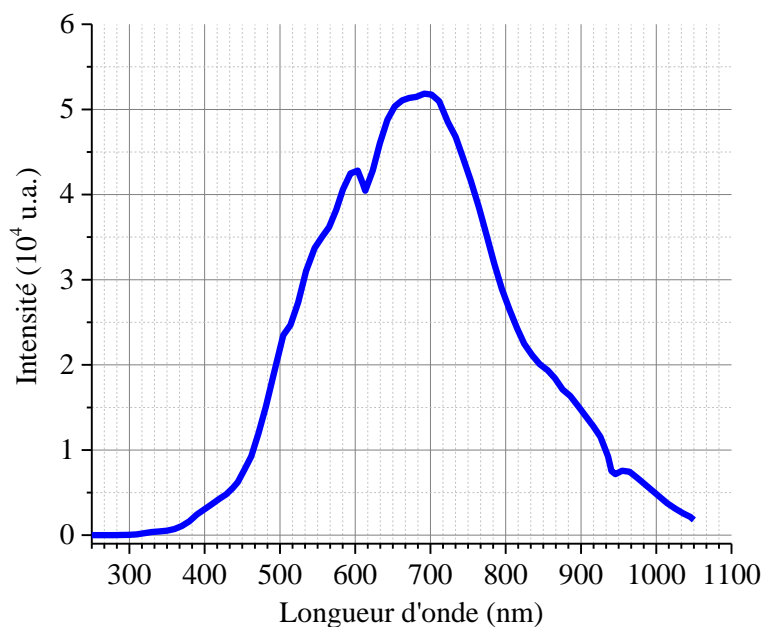


Figure 3. Spectre de référence obtenu d'après la procédure de la **Figure 2** dans la région spectrale 300-1100 nm.

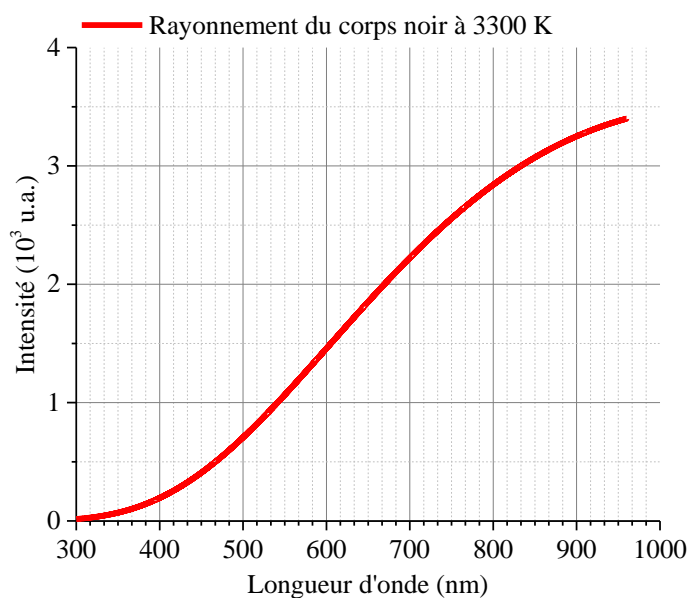


Figure 4. Rayonnement du corps noir évalué avec l'équation de Planck pour une température de 3300 K dans la région de la longueur d'onde de 300-1000 nm. Ceci représente l'émission théorique de la lampe Newport® 6333.

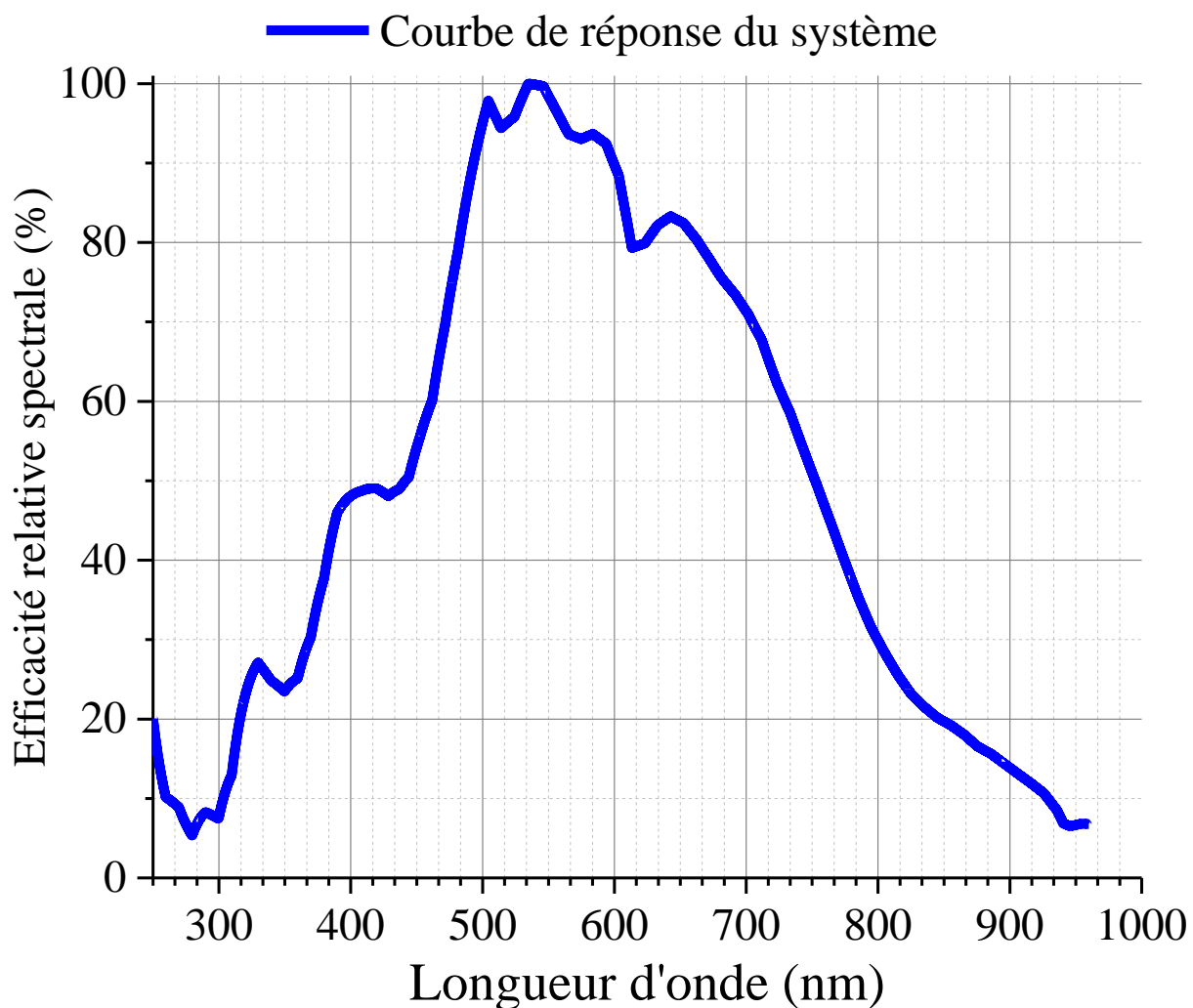


Figure 5. *Courbe de réponse du système sur la lampe Newport® 6333 utilisée pour la calibration des intensités des espèces.*

Une fois que tous les points d'intersection ont été rejoints, nous obtenons la courbe expérimentale de la lampe montrée dans la **Figure 3**. Celle-ci doit être ensuite divisée avec la courbe théorique de la lampe évaluée à l'aide de l'équation de Planck donnant la luminance spectrale du corps noir pour une température de 3300 K (cf. **Figure 4**). De cette façon, la courbe de réponse du système est obtenue (cf. **Figure 5**) fournissant des facteurs de calibration qui doivent être appliqués ensuite sur les spectres expérimentaux pour étudier des intensités relatives des espèces émissives.

B. Régime sinusoïdal

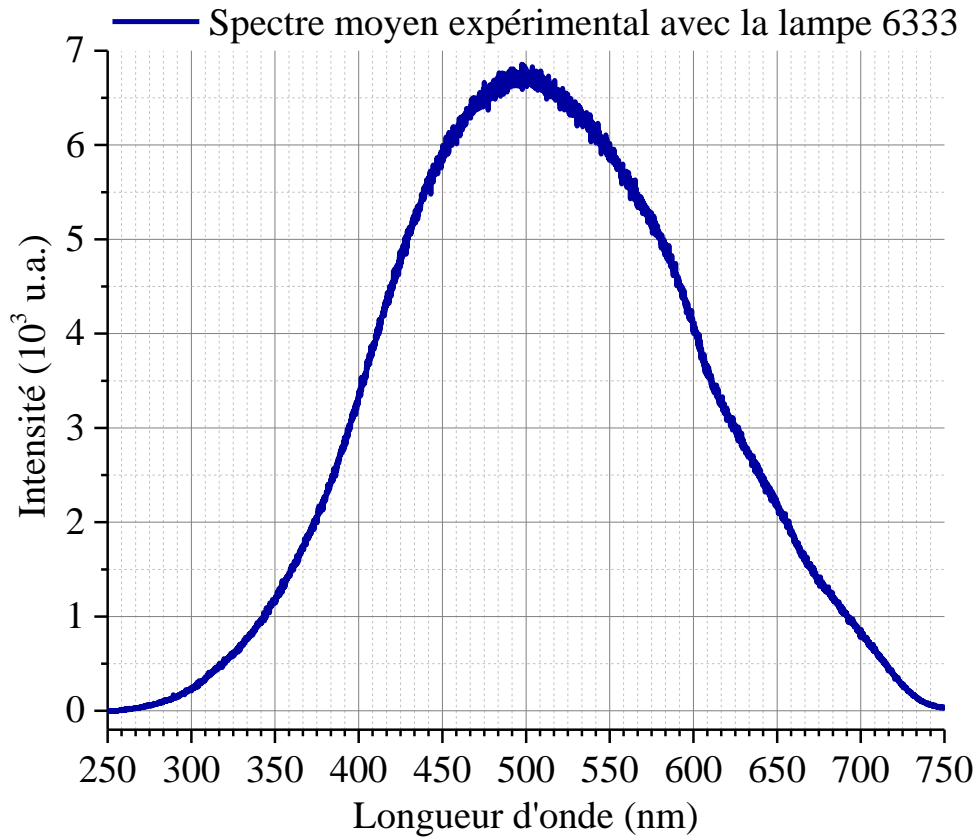


Figure 6. Spectre de référence enregistré avec la lampe Newport® 6333, le monochromateur Jobin Yvon® THR 1000, la fibre optique Oriel® 77556 et le PMT Hamamatsu R928 dans la région spectrale 250-750 nm.

La procédure appliquée pour la calibration de l'ensemble du système spectroscopique en régime sinusoïdal est exactement la même avec celle-ci suivie pour le système pulsé. La seule différence se trouve sur le détecteur de la lumière branché à la sortie du monochromateur, c'est-à-dire qu'un PMT est utilisé au lieu de la CCD pour les mesures optiques effectuées avec l'alimentation sinusoïdale. Ceci facilite la procédure d'acquisition du spectre de la lampe avec ce système (cf. **Figure 6**) car nous n'avons pas besoin de la procédure de la **Figure 1**. Cela est possible car, en revanche avec le système spectromètre/CCD, un monochromateur enregistre la lumière émise dans une gamme de la longueur d'onde en tournant le réseau progressivement selon le pas choisi. Ainsi il permet aux photons ayant une longueur d'onde spécifique d'atteindre le détecteur (cf. PMT) branché derrière la fente de sortie qui est choisi de manière appropriée. Dans ce cas, la

position du réseau est toujours identique à la longueur d'onde choisi ce qui n'est pas le cas pour la CCD. La courbe de réponse pour ce système est illustrée dans la **Figure 7**.

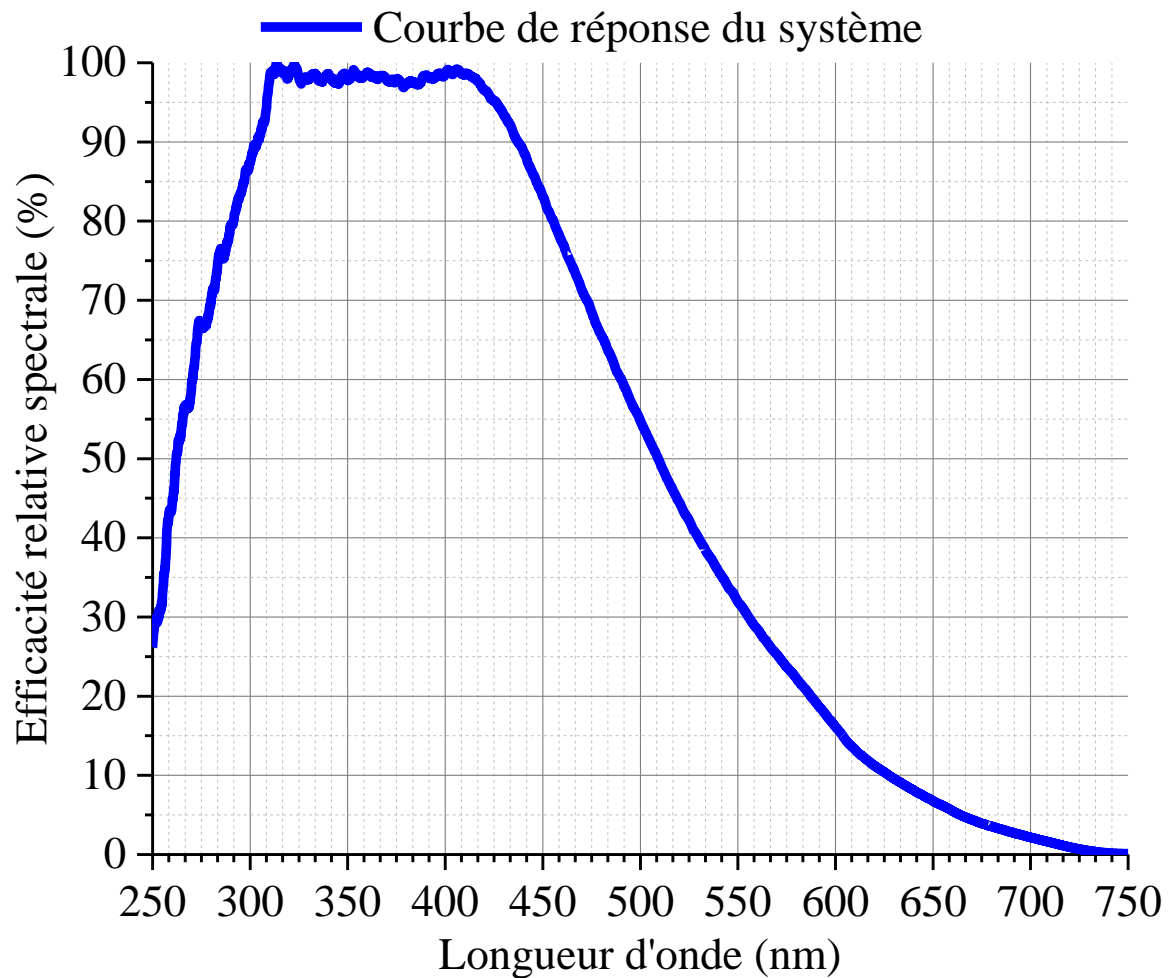


Figure 7. *Courbe de réponse du système sur la lampe Newport® 6333 utilisée pour la calibration des intensités des espèces.*

Annexe 3: Réactions possibles liées à la production et à la destruction des espèces identifiées dans les ondes d'ionisation générées dans He–N₂/O₂ et Ar–N₂/O₂

- $NO_\gamma (A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$ et $NO_\beta (B^2\Pi - X^2\Pi)$

Réaction	Taux de réaction	Réf.	No.
$N + O + N_2(X) \rightarrow NO(X) + N_2(X)$	$k=1 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	[104]	R1
$N_2(A) + O \rightarrow NO(X) + N$	$k_1=7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2=1.69 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[251] [266]	R2
$N_2(A) + NO(X) \rightarrow NO(A) + N_2(X)$	$k_2=6.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[99]	R3
$NO(X) + e^- \rightarrow NO(A) + e^-$	$k=2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[266]	R4
$NO(X) + e^- \rightarrow NO(B) + e^-$		[147]	R5
$N + O + M \rightarrow NO(A)/NO(B) + M$ (M stands for some third body)		[147]	R6
$N + O + Ar \rightarrow NO(B) + Ar$		[267]	R7
$NO(A) + N_2/O_2 \rightarrow \text{products}$	$k_{N_2}=4.7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{O_2}=9.09 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[238]	R8
$NO(A) \rightarrow NO(X) + h\nu$	$k=4.59 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	[238]	R9
$NO(A) + Ar \rightarrow \text{products}$	$k_{NO(A)}=2.36 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[238]	R10

- $OH (A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$

Réaction	Taux de reaction	Réf.	No.
$H_2O(X) + O \rightarrow 2OH(X)$		[104]	R11
$H_2O(X) + O_3 \leftrightarrow O_2 + 2OH(X)$		[104]	R12
$H_2O(X) + e^- \rightarrow OH(A) + H + e^-$		[77,81]	R13
$OH(X) + e^- \rightarrow OH(A)^* + e^-$ ($E_{\text{threshold}} = 4 \text{ eV}$)		[139]	R14
$H_2O(X^1A_1) + e^- \rightarrow H_2O(B^1A_1) + e^- \rightarrow$ $OH(A)^{**} + H + e^-$ ($E_{\text{threshold}} = 10 \text{ eV}$)		[139]	R15
$N_2(A) + OH(X) \rightarrow OH(A) + N_2(X)$	$k=10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[99]	R16
$H_2O + Ar(4p) / Ar(4s) \rightarrow OH(A) + H + Ar$	$k=10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[81]	R17
$OH(A) + N_2/O_2 \rightarrow \text{products}$	$k_{N_2}=3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ $k_{O_2}=7 \times k_{N_2}$	[77,99]	R18
$OH(A) \rightarrow OH(X) + h\nu$	$k=1.25 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	[81]	R19
$OH(A) + Ar \rightarrow \text{products}$	$k=10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[81]	R20

• $N_2(SPS):C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$

Réaction	Taux de réaction	Réf.	No.
$N_2(X) + e^- \rightarrow N_2(C) + e^-$	$k=f(E/N)$	[268,269]	R21
$N_2(X) + e^- \rightarrow N_2(B) + e^-$	$k=f(E/N)$	[268]	R22
$N_2(A) + e^- \rightarrow N_2(C) + e^-$		[263,269]	R23
$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$k_1 = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2 = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[99] [268]	R24
$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$k_1 = 3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2 = 7.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[99] [268]	R25
$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$		[269]	R26
$Ar^m(1s_5) / Ar^m(1s_3) + N_2(X) \rightarrow N_2(C) + Ar$	$k = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[238]	R27
$Ar_2^* + N_2(X) \rightarrow N_2(B) + 2Ar$	$k = 9.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[48]	R28
$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + h\nu$	$k = 2.74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	[81]	R29
$N_2(C) + N_2/O_2 \rightarrow \text{products}$	$k_{N_2} = 1.17 \times 9.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_{O_2} = 0.47 \times 9.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[77] [77]	R30
$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$	$k = 2 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[238]	R31
$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	$k = 0.95 \times 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[268]	R32
$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(X, v=0) + N_2$	$k = 0.05 \times 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[268]	R33
$N_2(B) + Ar \rightarrow N_2(A) + Ar$	$k = 3 \times 10^{-2} \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[268]	R34
$N_2(C) + He \rightarrow \text{products}$	$k = 9.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[77]	R35
$N_2(C) + O_2 \rightarrow N_2(A) + O + O(^1S)$	$k = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[267]	R36

• $N_2^+(FNS): B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$

Réaction	Taux de réaction	Réf.	No.
$He^m + N_2(X) \rightarrow N_2^+(B) + He$	$k=7.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[99]	R37
$N_2(X) + e^- \rightarrow N_2^+(X) + 2e^-$		[77]	R38
$N_2^+(X) + e^- \rightarrow N_2^+(B) + e^-$		[77]	R39
$N_2(X) + e^- \rightarrow N_2^+(B) + 2e^-$		[77]	R40
$He(2^3S) + He \rightarrow He_2^+ + e^-$	$k=2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[77]	R41
$He^+ + 2He \rightarrow He_2^+ + He$	$k=1.5 \times 10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	[210]	R42
$He_2^+ + N_2 \rightarrow 2He + N_2^+(B)$	$k=8.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[210]	R43
$He(2^3S) + He + N_2 \rightarrow 2He + N_2^+(B) + e^-$		[55]	R44
$He_2^+ + N_2 + He \rightarrow 3He + N_2^+(B)$	$k=1 \times 10^{-29} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	[210]	R45
$N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X) + h\nu$	$k=1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	[210]	R46
$N_2^+(B) + N_2/O_2 \rightarrow \text{products}$	$k_{N_2}=2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ $k_{O_2}=2.43 \times k_{N_2}$	[77] [77]	R47
$N_2^+(B) + e^- \rightarrow N + N$	$k=1.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[210]	R48

- $N_2(FPS):B^2\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$

Réaction	Taux de reaction	Réf.	No.
R31,R32,R34			R31,R32, R34
$N_2(X) + e^- \rightarrow N_2(A) + e^-$	$k=f(E/N)$	[268]	R49
$N_2^+(B) + e^- \rightarrow N + N$	$k=1.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[210]	R50
$N + N \rightarrow N_2(A)$		[99]	R51
$N_2(A) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$k_1=1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2=2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[266]	R52
R2,R3,R16,R23-R26			R2,R3,R16, R23-R26

- *États excités de He et de Ar*

Les états excités de He et de Ar sont générés soit par collisions avec des électrons libres soit par émission radiative par les états excités supérieurs de ces espèces comme rapporté dans les références [228] et [270] ou des modèles collisionnels-radiatifs analytiques sont donnés pour He et Ar respectivement. Concernant la désactivation de ces espèces, plusieurs processus sont possibles y compris les collisions avec des électrons et des atomes, les désexcitations radiatives et des collisions avec N_2 et/ou O_2 présents dû à l'interaction des ondes d'ionisation avec l'air atmosphérique.

- $O(^1S)N_2$, $O(^5P - ^5S)$, $O(^3P - ^3S)$ and O_3

Réaction	Taux de réaction	Réf.	No.
R36			R36
$O + e^- \rightarrow O(^1S) + e^-$	$k=2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[266]	R53
$O(^1S) + N_2 + N_2 \rightarrow O(^1S)N_2 + N_2$	$k=2 \times 10^{-36} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	[266]	R54
$O(^1S)N_2 \rightarrow O(^1D) + N_2 + h\nu$	$k=1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	[266]	R55
$e^- + O_2 \rightarrow O(^3P)/O(^5P) + O$		[271] [272]	R56
$O_2 + h\nu(184.9\text{nm}) \rightarrow 2O(^3P)$		[51]	R57
$e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e^- + O(^3P) + O(^3P)$		[104]	R58
$e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(B^3\Sigma_u^-) \rightarrow e^- + O(^1D) + O(^3P)$		[104]	R59
$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (M stands for a random heavy particle)	$k=6.4 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	[83]	R60
$O(^3P)/O(^5P) + O_2/N_2 \rightarrow O + O_2/N_2$		[228]	R61
$O_3 + h\nu(253.7\text{nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2$		[51]	R62

Annexe 4: Calcul du profil de vitesse du gaz neutre à la sortie du tube du réacteur R3

A. Modèle de simulation numérique

Le calcul du profil de vitesse du gaz neutre à la sortie du tube est réalisé à partir d'une étude numérique sur le flux hydrodynamique d'He. L'influence de la présence du filament interne et de l'allumage du plasma ne sont pas prises en compte pour ce travail. Des résultats préliminaires d'analyse numérique sont ainsi présentés pour conforter la discussion des résultats de la **Section 4.3.3**.

Considérons le flux d'He à l'intérieur du tube diélectrique avec une densité $\rho=0.16039 \text{ kgm}^{-3}$ et une viscosité dynamique $\mu=1.9912 \times 10^{-5} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ à la température ambiante $T=26.84 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pression $p_{\text{atm}}=1 \text{ bar}=1.0197 \text{ atm}$ [233]. Le rayon du tube est $a=0.57 \text{ mm}$ et sa longueur finie $L=75 \text{ mm}$. Le débit du gaz à l'entrée du tube est fixé à $Q=2 \text{ slm}$ correspondant à une vitesse axiale uniforme $v_0=32.641 \text{ ms}^{-1}$ qui donne un nombre de Reynolds $Re=299.73$ caractérisant le flux comme laminaire.

Le problème des conditions aux limites est adapté à une géométrie cylindrique $r \in [0, a)$, $\varphi \in [0, 2\pi)$ et $z \in [0, L)$ est présenté dans la référence [254]. L'axe z représente l'axe de la symétrie. Les coordonnées cylindriques sont adoptées pour profiter de la symétrie. Un écoulement axisymétrique est imposé ce qui signifie qu'il n'y a pas de vitesse tangentielle et les quantités restantes sont indépendantes de l'angle azimutal φ . Par conséquent, en utilisant les vecteurs de coordonnées \hat{r} , $\hat{\varphi}$ et \hat{z} de ce système, la représentation cylindrique des équations partielles différentielles de Navier-Stokes [255] d'un fluide Newtonien (comme dans notre cas) relie la vitesse de l'hélium $\mathbf{v} \equiv \mathbf{v}(r, z) = v_r(r, z)\hat{r} + v_z(r, z)\hat{z} \equiv v_r\hat{r} + v_z\hat{z}$ à l'intérieur du tube avec sa pression thermodynamique $p = p(r, z)$ via:

- Direction r

$$\rho \left(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} - \frac{v_r}{r^2} \right] \quad (4.1)$$

- Direction z

$$\rho \left(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] \quad (4.2)$$

En l'absence de forces sur les corps [58], il faut aussi tenir compte de l'équation de la continuité:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (4.3),$$

assurant la conservation de la masse. Ce système d'équations doit être complété par les conditions aux limites appropriées, limites du cylindre définies avec précision par:

- (i) la condition à la limite imposée de non-glissement sur la paroi du cylindre $v_r(a, z) = v_z(a, z) = 0$
- (ii) la disparition de la composante transversale de la vitesse exigée en spécifiant une vitesse axiale imposée (v_0) connue à l'entrée du cylindre [$v_r(r, 0) = 0$ et $v_z(r, 0) = v_0$]

(iii) l'hypothèse d'un flux pleinement développé et la pression atmosphérique à la sortie du cylindre

$$\left[\frac{\partial v_r(r, L)}{\partial z} = \frac{\partial v_z(r, L)}{\partial z} = 0 \text{ et } p(r, L) = p_{atm} \right]$$

Les équations gouvernantes (4.1)-(4.3) sont résolues en utilisant la méthode de volumes finis tandis que le couplage vitesse-pression est réalisé en utilisant l'algorithme PISO. Pour l'implémentation numérique, le code OpenFOAM est utilisé.

B. Ecoulement hydrodynamique de l'hélium dans le tube diélectrique

La vitesse de l'hélium à la position $z=75$ mm (cf. $z'=0$, position juste à l'orifice du tube) est calculée comme il a été expliqué ci-dessus. La **Figure 4.1** illustre des tracés de contours des composantes de la vitesse axiale v_z (cf. **Figure 4.1(a)**) et radiale v_r (cf. **Figure 4.1(b)**) ainsi que la variation de la pression thermodynamique p par rapport à la pression atmosphérique p_{atm} (cf. $p-p_{atm}$, **Figure 4.1(c)**). Les tracés sont réalisés dans une section longitudinale-radiale du canal. Comme le flux pénètre dans le tube, un mouvement intense du fluide sur la section transversale est observé conduisant progressivement à une vitesse pleinement développée. Ce flux laminaire d'hélium favorise fortement la propagation des ondes d'ionisation dans l'air [57,58]. Comme le flux se déplace en aval, la vitesse radiale s'annule, la distribution de chute de la pression (qui est initialement non uniforme) change atteignant au final un profil constant uniforme sur la section

transversale du canal. De plus, la vitesse axiale obtient une forme parabolique avec une valeur maximale de $v_{L,max}=65.282$ m/s au centre et à la sortie du tube cylindrique.

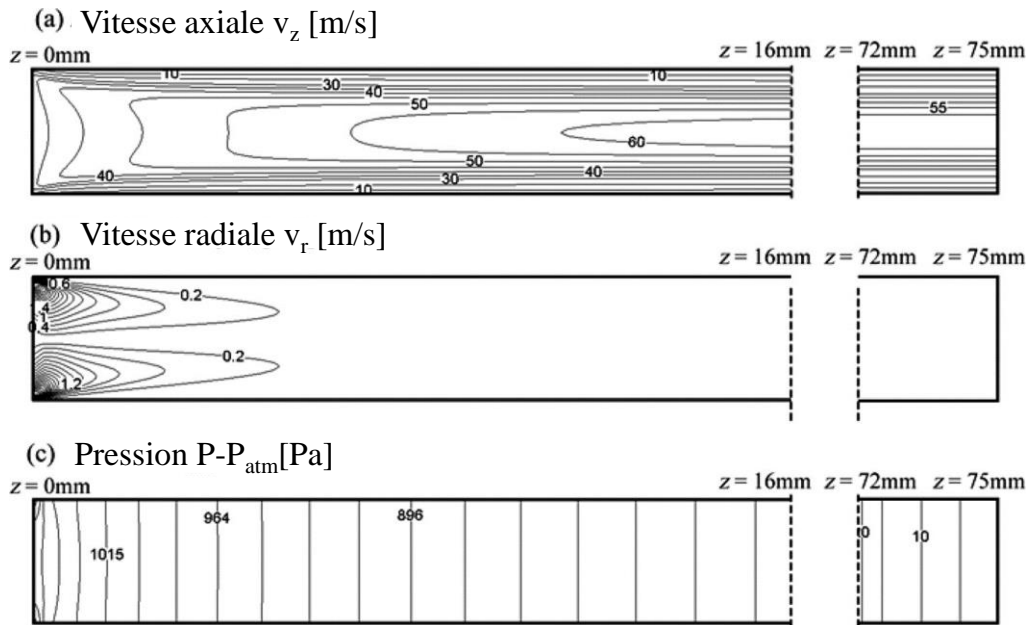


Figure 4.1. Représentation graphique des composantes de la vitesse de l'hélium dans le tube diélectrique: (a) vitesse axiale et (b) vitesse radiale. (c) Variation de la pression thermodynamique de l'hélium dans le tube par rapport à la pression atmosphérique.

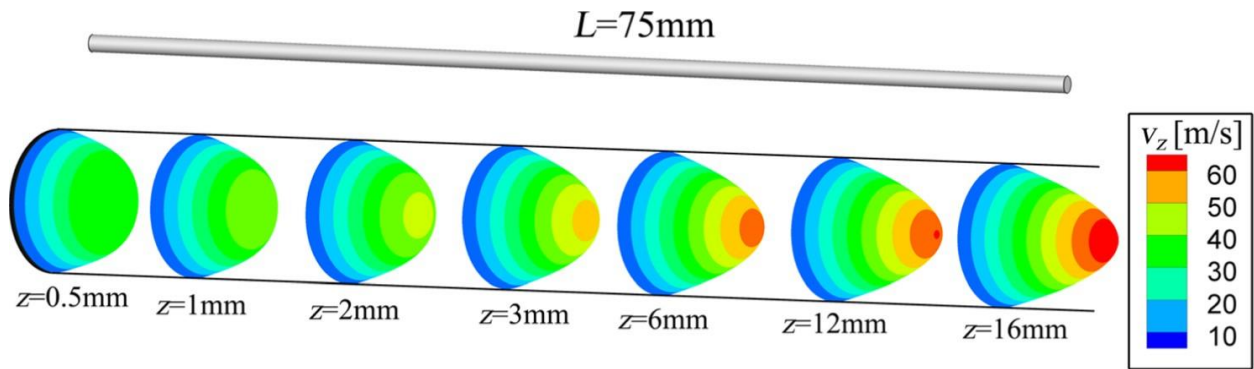


Figure 4.2. Profile de la vitesse de l'hélium pour plusieurs positions en aval.

La **Figure 4.2** présente des tracés de contour du profil de la vitesse axiale en plusieurs endroits situés en aval. Cette figure donne la distribution de la vitesse axiale v_z le long de la direction radiale pour différents endroits dans l'axe. La vitesse axiale obtient initialement un profil

uniforme et constant (cf. v_0) qui se transforme progressivement en un profil parabolique. La vitesse du gaz est doublée le long du tube tandis que la pression à l'intérieur n'est pas exactement égale à l'atmosphérique. Ceci montre que différentes géométries de tube et de flux gazeux peuvent affecter les processus d'ionisation et cependant, ces considérations ne sont pas prises en compte en général dans les différentes études sur les ondes d'ionisation.

Annexe 5: Tableaux analytiques montrant les variations de différentes quantités en fonction des paramètres en régime sinusoïdal et pulsé

Régime	Gaz	Paramètres	L (mm)	Courant total de la DBD (Valeur crête-à-crête en mA)	Nombre des impulsions lumineuses (OIGs) pendant la mi-période positive et négative	Vitesse des OIGs pendant la mi-période positive et négative (km/s)	Variation des intensités (I) des espèces principales en fonction des paramètres du système				T_{rot} (K) {OH $N_2(SPS)$ $N_2^+(FNS)$ }	T_{vib} (K) [$N_2(SPS)$]	
							<u>OH</u> • Existence (☉) • I_{max} (Variation)	<u>$N_2(SPS)$</u> • Existence (☉) • I_{max} (Variation)	<u>$N_2^+(FNS)$</u> • Existence (☉) • I_{max} (Variation)	<u>He*</u> • Existence (☉) • I_{max} (Variation)			
Sinusoïdal	R1	He	$V_{cc}=11.5$ kV $f=10$ kHz $Q=2$ slm	~30 mm	$I_{cc} \approx 16$ mA	<u>Positive</u> 3 <u>Négative</u> 1	Pas mesurée	Espèces détectées dans le spectre d'émission des OIGs pour $V_{cc} : 11.5$ kV, $f=10$ kHz, $Q=2$ slm				Pas mesurée 310 K Pas mesurée	~3500 K
	R3	He	$V_{cc} : 4-11$ kV	Aug.		<u>Positive</u> 3-5 (à 11 kV) <u>Négative</u> 1 (à 11 kV)	Moyenne	Espèces détectées dans le spectre d'émission des OIGs pour $V_{cc} : 11$ kV, $f=10$ kHz, $Q=2$ slm (La variation des espèces en fonction des paramètres n'est pas examinée)				Aug.	~3500 K (à 11 kV)
					$I_{cc} \approx 50$ mA (à 11 kV)		<u>Positive</u> 9 km/s à 11 kV 15 km/s à 11 kV <u>Négative</u> 6.5 km/s à 11 kV					Pas mesurée 336 K (à 7 kV)- 370 K (à 11 kV) Pas mesurée	
			$f : 7-18$ kHz	Réd.		<u>Positive</u> 3-5 (à 10 kHz) <u>Négative</u> 1 (à 10 kHz)	Moyenne					Aug.	~3500 K (à 10 kHz)
					$I_{cc} \approx 50$ mA (à 10 kHz)		<u>Positive</u> 9 km/s à 10 kHz 15 km/s à 10 kHz <u>Négative</u> 6.5 km/s à 10 kHz					Pas mesurée 370 K (à 10 kHz)- 461 K (à 18 kHz) Pas mesurée	
			$Q : 0.04-2$ slm	Aug.		<u>Positive</u> 3-5 (à 2 slm) <u>Négative</u> 1 (à 2 slm)	Moyenne					Réd.	~3500 K (à 2 slm)
					$I_{cc} \approx 50$ mA (à 2 slm)		<u>Positive</u> 9 km/s à 2 slm 15 km/s à 2 slm <u>Négative</u> 6.5 km/s à 2 slm					Pas mesurée 396 K (à 1.1 slm)- 370 K (à 2 slm) Pas mesurée	
	$d : 0-30$ mm			<u>Positive</u> 1 ($d \leq 10$ mm) 2 ($d \leq 20$ mm) 3-4 ($d \leq 30$ mm) <u>Négative</u> 1 ($d \leq 10$ mm)	Pas mesurée	• ☉ pour $d \leq 25$ mm • I_{max} pour $d=5$ mm • 1 log Réd. jusqu'à $d=30$ mm	• ☉ pour $d \leq 30$ mm • I_{max} pour $d=7.5-12.5$ mm • 1 log Réd. jusqu'à $d=30$ mm	• ☉ pour $d \leq 25$ mm • I_{max} pour $d=5$ mm • ~2 log Réd. jusqu'à $d=30$ mm	• ☉ pour $d \leq 30$ mm • I_{max} pour $d=7.5-12.5$ mm • 1 log Réd. jusqu'à $d=30$ mm	~375 K ~375 K ~450 K	~3500 K (à 5 mm)		
	R4	He/Ar	$V_{cc} : 7-11$ kV	~25 mm à 11 kV (sans la DBD)	Pas mesuré	<u>Positive</u> 2 à 11 kV (sans la DBD) <u>Négative</u> 1 à 11 kV (sans la DBD)	Instantanée	Pas des mesures spectroscopiques pour les réacteurs R4 et R5				Aug.	Pas mesurée
						<u>Positive</u> 10-21 km/s à 11 kV 20-80 km/s à 11 kV <u>Négative</u> 5-30 km/s à 11 kV						(Estimée avec un système de thermistance) 313-338 K (He) 318-343 K (Ar)	
			$f : 7-19$ kHz	~25 mm à 10 kHz (sans la DBD)	Pas mesuré	<u>Positive</u> 2 à 10 kHz (sans la DBD) <u>Négative</u> 1 à 10 kHz (sans la DBD)	Instantanée					Aug.	
						<u>Positive</u> 10-21 km/s à 10 kHz 20-80 km/s à 10 kHz <u>Négative</u> 5-30 km/s à 10 kHz	(Estimée avec un système de thermistance) 313-373 K (He) 328-383 K (Ar)						
			$Q : 0.5-3$ slm	~25 mm à 2 slm (sans la DBD)	Pas mesuré	<u>Positive</u> 2 à 2 slm (sans la DBD) <u>Négative</u> 1 à 2 slm (sans la DBD)	Instantanée					Réd.	
						<u>Positive</u> 10-21 km/s à 2 slm 20-80 km/s à 2 slm <u>Négative</u> 5-30 km/s à 2 slm	(Estimée avec un système de thermistance) 353-333 K (He) 358-340 K (Ar)						
	$V_{cc}=11.5$ kV $f=10$ kHz $Q=2$ slm $I : 5-30$ mm	Pas mesurée	Pas mesuré	Pas mesuré	Pas mesurée		(Estimée avec un système de thermistance) 318-343 K (He) Pas mesurée (Ar)						
							Aug.						
R5	He	$V_{cc}=11.5$ kV $f=10$ kHz $Q=2$ slm $I : 5-30$ mm	Pas mesurée	Pas mesuré	Pas mesuré	Pas mesurée					Aug.	(Estimée avec un système de thermistance) 303-308 K (He) Pas mesurée (Ar)	

Régime	Gaz	Paramètres	L (mm)	Courant total de la DBD pendant la montée et la chute de tension	Nombre des impulsions lumineuses (OIGs) pendant la montée et la chute de tension	Vitesse moyenne des OIGs pendant la montée et la chute de tension (km/s)	Variation des intensités (I) des espèces principales en fonction des paramètres du système							T _{rot} (K) [OH N ₂ (SPS) N ₂ ⁺ (FNS)]	T _{vib} (K) [N ₂ (SPS)]		
							NO	OH	N ₂ (SPS)	N ₂ ⁺ (FNS)	N ₂ ⁺ (FPS)	He ⁺	O ⁺			Ar ⁺	
							• Existence (☺) • I _{max} (Variation)	• Existence (☺) • I _{max} (Variation)	• Existence (☺) • I _{max} (Variation)	• Existence (☺) • I _{max} (Variation)	• Existence (☺) • I _{max} (Variation)	• Existence (☺) • I _{max} (Variation)	• Existence (☺) • I _{max} (Variation)				
R1	He	V _c : 3.5-7.3 kV	Aug.	Aug.	Montée: 1 (V _c ≥3.5 kV) Chute: 0 (V _c <4.5 kV) 1 (V _c <4.5 kV)	Pas mesurée	• ☹ • Variation temporelle de I _{max} pas mesurée	Durée (τ) de l'émission temporelle dans un créneau de la tension pour V _c =7.3 kV, f=10 kHz, Q=2 slm et r _r =2% (Les Intensités maximales et les variations des espèces en fonction des paramètres V _c , f, Q et r _r n'est pas examinée pour R1)							Evolution temporelle (V _c =7.3 kV, f=10 kHz, Q=2 slm et r _r =2%) Montée: ~413 K τ≤300 ns Pas mesurée ~321 K τ≤300 ns Chute: ~368 K τ≤400 ns Pas mesurée ~324 K τ≤400 ns	~3000 K	
			~35-45 mm	Montée: ~1.5-3 A Chute: ~1.2 A	Montée: 1 Chute: 1			Pas mesurée	Montée: τ>900 ns Chute: τ>900 ns	Montée: τ≤300 ns Chute: τ≤400 ns	Montée: τ≤320 ns Chute: τ≤500 ns	Montée: τ≤150 ns Chute: τ≤220 ns	Montée: τ≤450 ns Chute: τ≤600 ns				
			f: 3-15 kHz	Aug.	Const.				Montée: ~2.5 A Chute: ~1.5 A	Montée: 1 Chute: 1	Pas mesurée	Pas mesurée	Pas mesurée	Pas mesurée			Pas mesurée
			Q: 0.2-2 slm	Aug.	Réd.				Montée: ~3-2.5 A Chute: 0 (Q<0.5 slm) 1 (Q≥0.5 slm)	Montée: 1 Chute: 1 (Q≥0.5 slm)							
		r _r : 0.5-60%	Réd.	Const.	Montée: ~2.5 A Chute: ~1.7 A			Montée: 1 Chute: 1									
	d: 2-30 mm	Pas mesurée	Pas mesurée	Pas mesurée	• ☹ • Variation de I _{max} pas mesurée			• ☹ • I _{max} pour d=0-10 mm • 1 log Réd. jusqu'à d=30 mm	• ☹ • Pas mesurée	• ☹ • I _{max} pour d=0-2 mm • 2 log Réd. jusqu'à d=30 mm	Const.	~340 K ~320 K ~330 K	Pas mesurée				
	He-N ₂	%N ₂ : 1.47-2.44%	Réd.	Const.	Montée: ~2.5 A Chute: ~2.25 A			Pas mesurée	• ☹ • I _{max} pour 1.47% N ₂ • Faible Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 1.47% N ₂ • Faible Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% N ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	Const.		Pas mesurée ~350 K Pas mesurée	Pas mesurée		
			He-O ₂	%O ₂ : 0.49-1.47%	Réd.			Const.	Montée: ~2.5 A Chute: ~2.25 A	Pas mesurée	Intensité comparable avec le bruit du fond	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 1.47% O ₂		• ☹ • I _{max} pour 0.49% O ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 1.47% O ₂			• ☹ • I _{max} pour 0.49% O ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 1.47% O ₂
	Ar-N ₂	%N ₂ : 1.47-2.44%	Réd.	Const.	Montée: ~3 A Chute: ~2.5 A			Pas mesuré	Pas mesurée	Intensité comparable avec le bruit du fond	• ☹ • I _{max} pour 2.44% N ₂ • 1 log Aug. jusqu'à 2.44% N ₂	Intensité comparable avec le bruit du fond		• ☹ • I Const.			• ☹ • I Const.
			Ar-O ₂	%O ₂ : 0.49-1.47%	Réd.	Const.	Montée: ~3 A Chute: ~2.5 A	Pas mesuré	Pas mesurée	Intensité comparable avec le bruit du fond	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • Faible Réd. jusqu'à 1.47% O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • Faible Réd. jusqu'à 1.47% O ₂		Const.		Pas mesurée ~425 K Pas mesurée	
R2	He	V _c : 3.5-7.5 kV	Aug.	Aug.	Montée: 1 Chute: 0 (V _c <4.5 kV) 1 (V _c >4.5 kV)	Aug.	• ☹ • I _{max} pour V _c =7.5 kV • Aug. progressive jusqu'à 7.5 kV	• ☹ • I _{max} pour V _c =7.5 kV • ~1 log Aug. progressive jusqu'à 7.5 kV	• ☹ • I _{max} pour V _c =7.5 kV • Aug. progressive jusqu'à 7.5 kV	• ☹ • I _{max} pour V _c =7.5 kV • ~1 log Aug. progressive jusqu'à 7.5 kV	• ☹ • I _{max} pour V _c =7.5 kV • ~1 log Aug. progressive jusqu'à 7.5 kV	Aug.	Const.	~3300 K			
			~30-50 mm	Montée: ~0.75-1 A Chute: ~0.5-0.7 A	Aug.	Montée: 1 Chute: 1	• ☹ • I _{max} pour f=15 kHz • Aug. progressive jusqu'à 15 kHz	• ☹ • I _{max} pour f=10-15 kHz • ~1 log Aug. jusqu'à 10-15 kHz (plateau)	• ☹ • I _{max} pour f=15 kHz • Aug. progressive jusqu'à 15 kHz	• ☹ • I _{max} pour f=10-15 kHz • ~1 log Aug. jusqu'à 10-15 kHz (plateau)	• ☹ • I _{max} pour f=10-15 kHz • ~1 log Aug. jusqu'à 10-15 kHz (plateau)	Aug.	Const.				
			f: 1-15 kHz	Aug.	Const.	Montée: ~1 A Chute: ~0.7 A	Aug.	Montée: 1 Chute: 1	• ☹ • I _{max} pour Q=1 slm • Réd. progressive de 1 à 2 slm	• ☹ • I _{max} pour Q=1.7-2 slm • ~1 log Aug. jusqu'à 1.7-2 slm (plateau) à l'exception de N ₂ (SPS) qui reste Const.	• ☹ • I _{max} pour Q=1 slm • Réd. progressive de 1 à 2 slm	• ☹ • I _{max} pour Q=1.7-2 slm • ~1 log Aug. jusqu'à 1.7-2 slm (plateau) à l'exception de N ₂ (SPS) qui reste Const.	Réd.		Const.		
			Q: 0.2-2 slm	Aug.	Const.	Montée: ~1 A Chute: ~0.7 A	Aug.	Montée: 1 Chute: 0 (Q<0.5 slm) 1 (Q≥0.5 slm)	• ☹ • I _{max} pour Q=1 slm • Réd. progressive de 1 à 2 slm	• ☹ • I _{max} pour Q=1.7-2 slm • ~1 log Aug. jusqu'à 1.7-2 slm (plateau) à l'exception de N ₂ (SPS) qui reste Const.	• ☹ • I _{max} pour Q=1 slm • Réd. progressive de 1 à 2 slm	• ☹ • I _{max} pour Q=1.7-2 slm • ~1 log Aug. jusqu'à 1.7-2 slm (plateau) à l'exception de N ₂ (SPS) qui reste Const.	Const.		Const.		
		r _r : 0.5-60%	Réd.	Const.	Montée: ~1 A Chute: ~0.7-1 A	Const.	Montée: 1 Chute: 1	• ☹ • I _{max} pour r _r ≥0.5% • I _{max} pour r _r ≤1-5% • Réd. progressive de 5 à 60%	• ☹ • I _{max} pour r _r =1-5% • Faible Aug. de 0.5% jusqu'à 1-5%. Puis, petite réduction de 5% à 10%. Entre 10-60%, I reste Const.	• ☹ • I _{max} pour r _r =1-5% • Réd. progressive de 5 à 60%	• ☹ • I _{max} pour r _r =1-5% • Faible Aug. de 0.5% jusqu'à 1-5%. Puis, faible réduction de 5% à 10%. Entre 10-60%, I reste Const.	• ☹ • I _{max} pour r _r =1-5% • Faible Aug. de 0.5% jusqu'à 1-5%. Puis, faible réduction de 5% à 10%. Entre 10-60%, I reste Const.	Const.		Const.		
	d: 2-40 mm	Pas mesurée	Pas mesurée	1 (0≤d<40 mm) 0 (d=45 mm) Chute: 0 (d<20 mm) 1 (d=20 mm)	Red.	Montée: 40-20 km/s (d<20 mm) 0 (d=45 mm) Chute: 30-5 km/s (d<20 mm)	• ☹ • I _{max} pour d=0-2 mm • Réd. progressive jusqu'à 20 mm	• ☹ • I _{max} pour d=0-2 mm • Réd. continue jusqu'à 40 mm (~1 log Réd. pour le N ₂ (SPS) et ~2 log Réd. pour les autres espèces)	• ☹ • I _{max} pour d=0-2 mm • Réd. progressive jusqu'à 30 mm	• ☹ • I _{max} pour d=0-2 mm • ~2 log Réd. continue jusqu'à 40 mm	• ☹ • I _{max} pour d=0-2 mm • ~2 log Réd. continue jusqu'à 40 mm	Const.	~320 K ~310 K	~3000 K (à 5 mm)			
	He-N ₂	%N ₂ : 0.49-2.44%	Réd.	Pas mesuré	Pas mesuré	Pas mesurée	• ☹ • I _{max} pour 0.49% N ₂ • Réd. progressive de 0.49% à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0.49% N ₂ • Faible Réd. de 0.49% à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0.49% N ₂ • Réd. progressive de 0.49-2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% N ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% N ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	Aug./Const.	Const.	~310-325 K ~320 K ~350 K	~3000 K		
			He-O ₂	%O ₂ : 0.49-2.44%	Réd.	Pas mesuré	Pas mesuré	Pas mesurée	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • Pas de NO pour 0.49%-2.44% O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~2 log Réd. pour le FNS et ~2 log Réd. pour les autres espèces jusqu'à 2.44% O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0.49% O ₂ • Réd. progressive de 0.49-2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% O ₂	Aug./Const.	Aug.	~310-325 K ~320 K ~350 K	~3000-3750 K
	Ar-N ₂	%N ₂ : 0.49-2.44%	Aug.	Pas mesuré	Pas mesuré	Pas mesurée	• ☹ • I _{max} pour 2.44% N ₂ • Aug. progressive de 0.49% à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% N ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 2.44% N ₂ • ~1 log Aug. jusqu'à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 1.47% N ₂ • Réd. progressive de 1.47% à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% N ₂ • ~2 log Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% N ₂ • ~2 log Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	Aug./Const.	Const.	~310-325 K ~350 K —	~2000 K	
			Ar-O ₂	%O ₂ : 0.49-2.44%	Réd.	Pas mesuré	Pas mesuré	Pas mesurée	Pas de NO pour Ar pur et Ar-O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~2 log Réd. jusqu'à 2.44% O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~2 log Réd. jusqu'à 2.44% N ₂	Pas de N ₂ (FPS) pour Ar pur et Ar-O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% O ₂	• ☹ • I _{max} pour 0% O ₂ • ~1 log Réd. jusqu'à 2.44% O ₂	Aug./Const.	Const.	~310-360 ~350 —

Références

- [1] Fridman A and Kennedy L, 2004, *Plasma Physics and Engineering* (Taylor & Francis Routledge)
- [2] Langmuir I, 1928, *Oscillations in Ionized Gases*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **14** 627–37
- [3] Fridman A, 2008, *Plasma Chemistry*, Cambridge University press, ISBN-13: 978-0-521-84735-3
- [4] Wolf R A, 2013, *Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification*, (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.), ISBN: 978-1-118-01623-7
- [5] Von Woedtke T, Reuter S, Masur K and Weltmann K-D, 2013, *Plasmas for medicine*, *Phys. Rep.* **530** 291–320
- [6] Laroussi M and Lu X, 2005, *Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications*, *Appl. Phys. Lett.* **87** 113902
- [7] Laroussi M and Akan T, 2007, Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review *Plasma Process. Polym.* **4** 777–788
- [8] Kolb J F, Mohamed A–A H, Price R O, Swanson R J, Bowman A, Chiavarini R L, Stacey M and Schoenbach K H, 2008, *Cold atmospheric pressure air plasma jet for medical applications*, *Appl. Phys. Lett.* **92** 241501
- [9] Xiong Q, Lu X, Liu J, Xian Y, Xiong Z, Zou F, Zou C, Gong W, Hu J, Chen K, Pei X, Jiang Z and Pan Y, 2009, *Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet*, *J. Appl. Phys.* **106** 083302
- [10] Kim K, Kim G, Hong Y C and Yang S S, 2010, *A cold micro plasma jet device suitable for bio-medical applications*, *Microelectron. Eng.* **87** 1177–1180
- [11] Bárdos L and Baránková H, 2010, *Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications*, *Thin Solid Films* **518** 6705–6713
- [12] Förster S, Mohr C and Viöl W, 2005, *Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy*, *Surf. Coatings Technol.* **200** 827–830
- [13] Kim J Y, Kim S-O, Wei Y and Li J, 2010, *A flexible cold microplasma jet using biocompatible dielectric tubes for cancer therapy*, *Appl. Phys. Lett.* **96** 203701
- [14] Ni T L, Ding F, Zhu X D, Wen X H and Zhou H Y, 2008, *Cold microplasma plume produced by a compact and flexible generator at atmospheric pressure*, *Appl. Phys. Lett.* **92** 241503
- [15] Oh J-S, Bryant P M and Bradley J W, 2011, *Discharge and Plasma Bullet Formation in a Capillary DBD Atmospheric-Pressure Microplasma Jet*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2352–3
- [16] Panousis E, Ricard A, Gaboriau F, Clément F, Lecoq E, Loiseau J-F and Held B, 7-12 September 2008, *Active species in the afterglow of an atmospheric pressure DBD under bipolar pulsed HV excitation*, *17th Conference on Gas Discharges and their Applications (GD 2008)*

- [17] Panousis E, Ricard A, Loiseau J-F, Clément F and Held B, 2009, *Estimation of densities of active species in an atmospheric pressure N₂ DBD flowing afterglow using optical emission spectroscopy and analytical calculations*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 205201
- [18] Panousis E, Clément F and Lecoq E, 2008, *Luminous Activity of Nitrogen and Argon Afterglows Issued From Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 4 1338-1339
- [19] Fridman G, Peddinghaus M, Balasubramanian M, Ayan H, Fridman A, Gutsol A and Brooks A, 2006, *Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air*, *Plasma Chem. Plasma Process.* **26** 425–442
- [20] Babaeva N Y and Kushner M J, 2010, *Intracellular electric fields produced by dielectric barrier discharge treatment of skin*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 185206
- [21] Teschke M, Kedzierski J, Finantu-Dinu E G, Korzec D and Engemann J, 2005, *High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 2 310–311
- [22] Karakas E, Koklu M and Laroussi M, 2010, *Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 155202
- [23] Xiong Q, Lu X P, Jiang Z H and Tang Z Y, 2008, *An Atmospheric Pressure Nonequilibrium Plasma Jet Device*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 4 986–987
- [24] Jeong J Y, Babayan S E, Schütze A, Tu V J, Park J, Henins I, Selwyn G S and Hicks R F, 1999, *Etching polyimide with a nonequilibrium atmospheric-pressure plasma jet*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**(5) 2581
- [25] Raballand V, Benedikt J and von Keudell A, 2008, *Deposition of carbon-free silicon dioxide from pure hexamethyldisiloxane using an atmospheric microplasma jet*, *Appl. Phys. Lett.* **92** 091502
- [26] Kim S J, Chung T H and Bae S H, 2009, *Characteristic study of atmospheric pressure microplasma jets with various operating conditions*, *Thin Solid Films* **517** 4251–4
- [27] Hong Y C and Uhm H S, 2007, *Air plasma jet with hollow electrodes at atmospheric pressure*, *Phys. Plasmas* **14** 053503
- [28] Babayan S E, Jeong J Y, Schutze A, Tu V J, Moravej Maryam, Selwyn G S, Hicks R F, 2001, *Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 573-578
- [29] Zhu W-C, Li Q, Zhu X-M and Pu Y-K, 2009, *Characteristics of atmospheric pressure plasma jets emerging into ambient air and helium*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 202002
- [30] Walsh J L, Shi J J and Kong M G, 2006, *Contrasting characteristics of pulsed and sinusoidal cold atmospheric plasma jets*, *Appl. Phys. Lett.* **88** 171501
- [31] Li Q, Li J-T, Zhu W-C, Zhu X-M and Pu Y-K, 2009, *Effects of gas flow rate on the length of atmospheric pressure nonequilibrium plasma jets*, *Appl. Phys. Lett.* **95** 141502
- [32] Ghasemi M, Olszewski P, Bradley J W and Walsh J L, 2013, *Interaction of multiple plasma plumes in an atmospheric pressure plasma jet array*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **46** 052001

- [33] Clément F, Svarnas P, Marlin L, Gkelios A and Held B, 2011, *Atmospheric-Pressure Plasma Microjet of Argon – Nitrogen Mixtures Directed by Dielectric Flexible Tubes*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 11 2364–2365
- [34] Zhu W and Lopez J L, 2012, *A dc non-thermal atmospheric-pressure plasma microjet*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 034018
- [35] Kim D B, Rhee J K, Gweon B, Moon S Y and Choe W, 2007, *Comparative study of atmospheric pressure low and radio frequency microjet plasmas produced in a single electrode configuration*, *Appl. Phys. Lett.* **91** 151502
- [36] Gkelios A, Svarnas P, Clément F and Spyrou N, 2011, *Guided Propagation of Excited Species Produced by Microjet Plasma*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 11 2296–7
- [37] Robert E, Barbosa E, Dozias S, Vandamme M, Cachoncinlle C, Viladrosa R and Pouvesle J M, 2009, *Experimental Study of a Compact Nanosecond Plasma Gun*, *Plasma Process. Polym.* **6** 12 795-802
- [38] Laroussi M, Hynes W, Akan T, Lu X and Tendero C, 2008, *The Plasma Pencil : A Source of Hypersonic Cold Plasma Bullets for Biomedical Applications*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 4 1298–1299
- [39] Janca J, Klima M, Slavicek P and Zajickova L, 1999, *HF plasma pencil — new source for plasma surface processing*, *Surf. Coat. Tech.* **116-119** 547–551
- [40] Sladek R E J and Stoffels E, 2005, *Deactivation of Escherichia coli by the plasma needle*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 1716–21
- [41] Stoffels E, Flikweert A J, Stoffels W W and Kroesen G M W, 2002, *Plasma needle: A non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 383-388
- [42] Kieft I E, Laan E P v d and Stoffels E, 2004, *Electrical and optical characterization of the plasma needle*, *New J. Phys.* **6** 149
- [43] Stoffels E, Kieft I E and Sladek R E J, 2003, *Superficial treatment of mammalian cells using plasma needle*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36** 2908–2913
- [44] Goree J, Liu B, Drake D and Stoffels E, 2006, *Killing of S. mutans Bacteria Using a Plasma Needle at Atmospheric Pressure*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 1317–1324
- [45] Lu X P, Xiong Q, Tang Z, Jiang Z and Pan Y, 2008, *A Cold Plasma Jet Device With Multiple Plasma Plumes Merged*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 4 990–991
- [46] Lu X, Xiong Q, Xiong Z, Hu J, Zhou F, Gong W, Xian Y, Zhou C, Tang Z, Jiang Z and Pan Y, 2009, *A cold plasma cross made of three bullet-like plasma plumes*, *Thin Solid Films* **518** 967–970
- [47] Xiong Q, Nikiforov A Y, Lu X P and Leys C, 2011, *A branching streamer propagation Argon Plasma Plume*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 11 2094–5
- [48] Lu X, Xiong Q, Xiong Z, Hu J, Zhou F, Gong W, Xian Y, Zou C, Tang Z, Jiang Z and Pan Y, 2009, *Propagation of an atmospheric pressure plasma plume*, *J. Appl. Phys.* **105** 043304
- [49] Xiong Z, Lu X, Xian Y, Jiang Z and Pan Y, 2010, *On the velocity variation in atmospheric pressure plasma plumes driven by positive and negative pulses*, *J. Appl. Phys.* **108** 103303

- [50] Shi J, Zhong F, Zhang J, Liu D W and Kong M G, 2008, *A hypersonic plasma bullet train traveling in an atmospheric dielectric-barrier discharge jet*, *Phys. Plasmas* **15** 013504
- [51] Cho G, Choi E-H and Uhm H S, 2013, *Plasma Bullet as a Plasma Diffusion Wave-Packet in Plasma Jets*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41** 6 1635–1643
- [52] Lu X, Laroussi M and Puech V, 2012, *On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 034005
- [53] Oh J-S, Walsh J L and Bradley J W, 2012, *Plasma bullet current measurements in a free-stream helium capillary jet*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 034020
- [54] Walsh J L and Kong M G, *Frequency Effects of Plasma Bullets in Atmospheric Glow Discharges*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 4 954-955
- [55] Jarrige J, Laroussi M and Karakas E, 2010, *Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet: influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 065005
- [56] Xian Y, Lu X, Cao Y, Yang P, Xiong Q, Jiang Z and Pan Y, 2009, *On Plasma Bullet Behavior*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** 10 2068–2073
- [57] Boeuf J-P, Yang L L and Pitchford L C, 2013, *Dynamics of a guided streamer (“plasma bullet”) in a helium jet in air at atmospheric pressure*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 015201
- [58] Mericam-Bourdet N, Laroussi M, Begum A and Karakas E, 2009, *Experimental investigations of plasma bullets*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 055207
- [59] Kim S J and Chung T H, 2011, *Effects of Control Parameters on Plasma Bullet Propagation in a Pulsed Atmospheric Pressure Argon Plasma Jet*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 11 2280–1
- [60] Chichina M, Hubicka Z, Churpita O and Tichy M, 2005, *Measurement of the Parameters of Atmospheric-Pressure Barrier-Torch Discharge*, *Plasma Process. Polym.* **2** 501–506
- [61] Yonson S, Coulombe S, Léveillé V and Leask R L, 2006, *Cell treatment and surface functionalization using a miniature atmospheric pressure glow discharge plasma torch*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39** 3508–3513
- [62] Kuwabara A, Kuroda S and Kubota H, 2008, *Development of Atmospheric Pressure Low Temperature Surface Discharge Plasma Torch and Application to Polypropylene Surface Treatment*, *Plasma Chem. Plasma Process.* **28** 263–271
- [63] Shimizu T, Steffes B, Pompl R, Jamitzky F, Bunk W, Ramrath K, Georgi M, Stolz W, Schmidt H-U, Urayama T, Fujii S and Morfill G E, 2008, *Characterization of Microwave Plasma Torch for Decontamination*, *Plasma Process. Polym.* **5** 577–582
- [64] Zhang Q, Zhang G, Wang L, Wang X, Wang S and Chen Y, 2009, *Measurement of the electron density in a microwave plasma torch at atmospheric pressure*, *Appl. Phys. Lett.* **95** 201502
- [65] Lu X, Naidis G V, Laroussi M and Ostrikov K, 2014, *Guided ionization waves: Theory and experiments*, *Phys. Rep.* **540** 3 123-166
- [66] Karakas E and Laroussi M, 2010, *Experimental studies on the plasma bullet propagation and its inhibition*, *J. Appl. Phys.* **108** 063305

- [67] Naidis G V, 2011, *Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 215203
- [68] Jiang N, Ji A and Cao Z, 2009, *Atmospheric pressure plasma jet: Effect of electrode configuration, discharge behavior, and its formation mechanism*, *J. Appl. Phys.* **106** 013308
- [69] Lu X and Laroussi M, 2006, *Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses*, *J. Appl. Phys.* **100** 063302
- [70] Nehra V, Kumar A, Dwivedi H K, *Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources*, *Int. J. Eng.* **2** 1 53–68
- [71] Iza F, Kim G J, Lee S M, Lee J K, Walsh J L, Zhang Y T and Kong M G, 2008, *Microplasmas: Sources, Particle Kinetics, and Biomedical Applications*, *Plasma Process. Polym.* **5** 322–44
- [72] Nie Q, Cao Z, Ren C S, Wang D Z and Kong M G, 2009, *A two-dimensional cold atmospheric plasma jet array for uniform treatment of large-area surfaces for plasma medicine*, *New J. Phys.* **11** 115015
- [73] Morfill G E, Shimizu T, Steffes B and Schmidt H-U, 2009, *Nosocomial infections—a new approach towards preventive medicine using plasmas*, *New J. Phys.* **11** 115019
- [74] Svarnas P, Matrali S H, Gazeli K, Aleiferis S, Clément F and Antimisiaris S G, 2012, *Atmospheric-pressure guided streamers for liposomal membrane disruption*, *Appl. Phys. Lett.* **101** 264103
- [75] Gazeli K, Svarnas P, Vafeas P, Papadopoulos P K, Gkelios A and Clément F, 2013, *Investigation on streamers propagating into a helium jet in air at atmospheric pressure : electrical and optical emission analysis*, *J. Appl. Phys.* **114** 103304
- [76] Papadopoulos P K, Vafeas P, Svarnas P, Gazeli K, Hatzikostantinou P M, Gkelios A and Clément F, 2014, *Interpretation of the gas flow field modification induced by guided streamer (“plasma bullet”) propagation*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 425203
- [77] Gazeli K, Noël C, Clément F, Daugé C, Svarnas P and Belmonte T, 2013, *A study of helium atmospheric-pressure guided streamers for potential biological applications*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 025020
- [78] Choi J H, Han I, Baik H K, Lee M H, Han D-W, Park J-C, Lee I-S, Song K M and Lim Y S, 2006, *Analysis of sterilization effect by pulsed dielectric barrier discharge*, *J. Electrostat.* **64** 17–22
- [79] Walsh J L and Kong M G, 2006, *Sharp bursts of high-flux reactive species in submicrosecond atmospheric pressure glow discharges*, *Appl. Phys. Lett.* **89** 231503
- [80] Laroussi M, Tendero C, Lu X, Alla S and Hynes W L, 2006, *Inactivation of Bacteria by the Plasma Pencil*, *Plasma Process. Polym.* **3** 470–473
- [81] Xiong Q, Nikiforov A Y, Lu X P and Leys C, 2010, *High-speed dispersed photographing of an open-air argon plasma plume by a grating–ICCD camera system*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 415201
- [82] Xiong Q, Lu X, Xian Y, Liu J, Zou C, Xiong Z, Gong W, Chen K, Pei X, Zou F, Hu J, Jiang Z and Pan Y, 2010, *Experimental investigations on the propagation of the plasma jet in the open air*, *J. Appl. Phys.* **107** 073302

- [83] Lu X, Ye T, Cao Y, Sun Z, Xiong Q, Tang Z, Xiong Z, Hu J, Jiang Z and Pan Y, 2008, *The roles of the various plasma agents in the inactivation of bacteria*, *J. Appl. Phys.* **104** 053309
- [84] Nastuta A V, Topala I and Popa G, 2011, *ICCD Imaging of Atmospheric Pressure Plasma Jet Behavior in Different Electrode Configurations*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 11 2310–2311
- [85] Park B J, Takatori K, Lee M H, Han D-W, Woo Y I, Son H J, Kim J K, Chung K-H, Hyun S O and Park J-C, 2007, *Escherichia coli sterilization and lipopolysaccharide inactivation using microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure*, *Surf. Coatings Technol.* **201** 5738–5741
- [86] Kim J and Terashima K, 2005, *2.45 GHz microwave-excited atmospheric pressure air microplasmas based on microstrip technology*, *Appl. Phys. Lett.* **86** 191504
- [87] Lee K-Y, Joo Park B, Hee Lee D, Lee I-S, O. Hyun S, Chung K-H and Park J-C, 2005, *Sterilization of Escherichia coli and MRSA using microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure*, *Surf. Coatings Technol.* **193** 35–38
- [88] Wang S, Schulz-von der Gathen V and Döbele H F, 2003, *Discharge comparison of nonequilibrium atmospheric pressure Ar/O₂ and He/O₂ plasma jets*, *Appl. Phys. Lett.* **83** 3272
- [89] Van Gils C A J, Hofmann S, Boekema B K H L, Brandenburg R and Bruggeman P J, 2013, *Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 175203
- [90] Brandenburg R, Ehlbeck J, Stieber M, V Woedtke T, Zeymer J, Schlüter O and Weltmann K-D, 2007, *Antimicrobial Treatment of Heat Sensitive Materials by Means of Atmospheric Pressure Rf-Driven Plasma Jet*, *Contrib. to Plasma Phys.* **47** 72–79
- [91] Weltmann K-D, Brandenburg R, von Woedtke T, Ehlbeck J, Foest R, Stieber M and Kindel E, 2008, *Antimicrobial treatment of heat sensitive products by miniaturized atmospheric pressure plasma jets (APPJs)*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41** 194008
- [92] Leduc M, Guay D, Leask R L and Coulombe, 2009, *Cell permeabilization using a non-thermal plasma*, *New J. Phys.* **11** 115021
- [93] Kieft I E, Darios D, Roks A J M and Stoffels E, 2005, *Plasma treatment of mammalian vascular cells: a quantitative description*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 2 771–775
- [94] Lu X, Jiang Z, Xiong Q, Tang Z and Pan Y, 2008, *A single electrode room-temperature plasma jet device for biomedical applications*, *Appl. Phys. Lett.* **92** 151504
- [95] Li Q, Zhu X-M, Li J-T and Pu Y-K, 2010, *Role of metastable atoms in the propagation of atmospheric pressure dielectric barrier discharge jets*, *J. Appl. Phys.* **107** 043304
- [96] Feng H, Sun P, Chai Y, Tong G, Zhang J, Zhu W and Fang J, 2009, *The Interaction of a Direct-Current Cold Atmospheric-Pressure Air Plasma With Bacteria*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** 1 121–127
- [97] Jiang C, Chen M T and Gundersen M A, 2009, *Polarity-induced asymmetric effects of nanosecond pulsed plasma jets*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **42** 232002
- [98] Zhao S, Xiong Z, Mao X, Meng D, Lei Q, Li Y, Deng P, Chen M, Tu M, Lu X, Yang G and He G, 2013, *Atmospheric pressure room temperature plasma jets facilitate oxidative and*

nitritative stress and lead to endoplasmic reticulum stress dependent apoptosis in HepG2 cells PLoS One **8** 8 e73665

- [99] Bibinov N K, Fateev A A and Wiesemann K, 2001, *On the influence of metastable reactions on rotational temperatures in dielectric barrier discharges in He–N₂ mixtures*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **34** 1819–1826
- [100] Pothiraja R, Ruhrmann C, Engelhardt M, Bibinov N and Awakowicz P, 2013, *Characterization of atmospheric-pressure ac micro-discharge in He–N₂ mixture using time- and space-resolved optical emission spectroscopy*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **46** 464012
- [101] Chipur A S, Anița V, Agheorghiesei C, Pohoța V, Anița M and Popa G, 2004, *Spectroscopic Diagnostics for a DBD Plasma in He/Air and He/N₂ Gas Mixtures*, *Plasma Process. Polym.* **1** 57–62
- [102] Monge-daugé C, Clément F, Svarnas P, Loiseau J, Ricard A and Held B, 2012, *Experimental Study Coupled With Electrical Modeling for the Consideration of DBD-Based Plasma Jet*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 9 2254–2260
- [103] Min Joh H, Ja Kim S, Chung T H and Leem S H, 2012, *Reactive oxygen species-related plasma effects on the apoptosis of human bladder cancer cells in atmospheric pressure pulsed plasma jets*, *Appl. Phys. Lett.* **101** 053703
- [104] Laroussi M and Leipold F, 2004, *Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure*, *Int. J. Mass Spectrom.* **233** 81–86
- [105] Graves D B, 2012, *The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **45** 263001
- [106] Bussiahn R, Kindel E, Lange H and Weltmann K-D, 2010, *Spatially and temporally resolved measurements of argon metastable atoms in the effluent of a cold atmospheric pressure plasma jet*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **43** 165201
- [107] Yanhui W and Dezhen W, 2006, *The Role of Metastable Atoms in a Homogeneous Atmospheric Pressure Barrier Discharge in Helium*, *Plasma Sci. Technol.* **8** 539–543
- [108] Xiong Q, Nikiforov A, Britun N, Snyders R, Leys C and Lu X, 2011, *A simple profile-fitting method to determine the metastable and resonant densities in a cold atmospheric pressure argon plasma jet*, *J. Appl. Phys.* **110** 073302
- [109] Xue J, Cooley J E and Urdah R S, 2012, *Density of metastable atoms in the plume of a low-pressure argon microplasma*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45** 365201
- [110] Cadot G, Douat C, Puech V and Sadeghi N, 2014, *Spatio-Temporally Resolved Mapping of Helium Metastable Density in an Atmospheric Pressure Plasma Jet*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 10 2446-2447
- [111] Laroussi M, Kong M G, Morfill G, Stolz W, 2012, *Plasma medicine-Applications of low-temperature gas plasmas in medicine and biology*, *Chambridge University Press*, ISBN: 9781107006430
- [112] Herzberg G, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*, 1950, D. Van Nostrand Company, Inc., ISBN-10: 1443726087

- [113] Kunze H J, *Introduction to plasma spectroscopy*, 2009, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, ISSN: 615-5653, ISBN: 978-3-642-02232-6
- [114] Cardoso R P, Belmonte T, Keravec P, Kosior F and Henrion G, 2007, *Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **40** 1394–1400
- [115] Stoffels E, Sakiyama Y, Graves D B, 2008, *Cold atmospheric plasma: charged species and their interactions with cells and tissues*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 4 1441-1457
- [116] Xiong Q, Lu X, Ostrikov K, Xiong Z, Xian Y, Zhou F, Zou C, Hu J, Gong W and Jiang Z, 2009, *Length control of He atmospheric plasma jet plumes: Effects of discharge parameters and ambient air*, *Phys. Plasmas* **16** 043505
- [117] Walsh J L, Olszewski P and Bradley J W, 2012, *The manipulation of atmospheric pressure dielectric barrier plasma jets*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 034007
- [118] Kuffel E, Zaengl W S and Kuffel J, 2000, *High Voltage Engineering: Fundamentals (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann, ISBN: 0 7506 3634 3
- [119] Naidis G, 2009, *Positive and negative streamers in air: Velocity-diameter relation*, *Phys. Rev. E* **79** 057401
- [120] Naidis G V, 2011, *Simulation of streamers propagating along helium jets in ambient air: Polarity-induced effects*, *Appl. Phys. Lett.* **98** 141501
- [121] Naidis G V, 2012, *Modeling of helium plasma jets emerged into ambient air: Influence of applied voltage, jet radius, and helium flow velocity on plasma jet characteristics*, *J. Appl. Phys.* **112** 103304
- [122] Naidis G V, *Simulation of streamer dynamics in atmospheric pressure plasma jets*, 19th International Symposium on Plasma Chemistry—ISPC, 26–31 July 2009, Bochum, Germany. Paper 22
- [123] Oh J-S, Olabanji O T, Hale C, Mariani R, Kontis K and Bradley J W, 2011, *Imaging gas and plasma interactions in the surface-chemical modification of polymers using micro-plasma jets*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **44** 155206
- [124] Jiang N, Yang J, He F and Cao Z, 2011, *Interplay of discharge and gas flow in atmospheric pressure plasma jets*, *J. Appl. Phys.* **109** 093305
- [125] Xiong R, Xiong Q, Nikiforov A Y, Vanraes P and Leys C, 2012, *Influence of helium mole fraction distribution on the properties of cold atmospheric pressure helium plasma jets*, *J. Appl. Phys.* **112** 033305
- [126] Shao X, Chang Z-S, Mu H-B, Liao W-L and Zhang G-J, 2013, *Experimental and Numerical Investigation on the Interaction Between Ar Flow Channel and Ar Plasma Jet at Atmospheric Pressure*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41** 4 899–906
- [127] Robert E, Sarron V, Darny T, Riès D, Dozias S, Fontane J, Joly L and Pouvesle J-M, 2014 *Rare gas flow structuration in plasma jet experiments*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 012003
- [128] Iseni S, Schmidt-Bleker A, Winter J, Weltmann K-D and Reuter S, 2014, *Atmospheric pressure streamer follows the turbulent argon air boundary in a MHz argon plasma jet investigated by OH-tracer PLIF spectroscopy*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 152001

- [129] Sakiyama Y, Knake N, Schröder D, Winter J, Schulz-von der Gathen V and Graves D B, 2010, *Gas flow dependence of ground state atomic oxygen in plasma needle discharge at atmospheric pressure*, *Appl. Phys. Lett.* **97** 151501
- [130] Jánský J, Tholin F, Bonaventura Z and Bourdon A, 2010, *Simulation of the discharge propagation in a capillary tube in air at atmospheric pressure*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 395201
- [131] Inan U S and Golkowski M, 2011, *Principles of plasma physics for engineers and scientists*, Csmbridge University Press, ISBN 978-0-521-19372-6
- [132] Benedikt J, Focke K, Yanguas-Gil A and von Keudell A, 2006, *Atmospheric pressure microplasma jet as a depositing tool*, *Appl. Phys. Lett.* **89** 251504
- [133] Benedikt J, Raballand V, Yanguas-Gil A, Focke K and von Keudell A, 2007, *Thin film deposition by means of atmospheric pressure microplasma jet*, *Plasma Phys. Control. Fusion* **49** B419–B427
- [134] Tsai T-C, Cho J, McIntyre K, Jo Y-K and Staack D, 2012, *Polymer film deposition on agar using a dielectric barrier discharge jet and its bacterial growth inhibition*, *Appl. Phys. Lett.* **101** 074107
- [135] Yang R, Zheng J, Li W, Qu J and Li X, 2011, *Plasma-enhanced chemical vapour deposition of inorganic nanomaterials using a chloride precursor*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **44** 174015
- [136] Bornholdt S, Wolter M and Kersten H, 2010, *Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition*, *Eur. Phys. J. D* **60** 653–660
- [137] Shenton M J and Stevens G C, *Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **34** 2761-2768
- [138] Cheng C, Liye Z and Zhan R-J, 2006, *Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet*, *Surf. Coatings Technol.* **200** 6659–6665
- [139] Sarani A, Nikiforov A Y, De Geyter N, Morent R and Leys C, 2011, *Surface modification of polypropylene with an atmospheric pressure plasma jet sustained in argon and an argon/water vapour mixture*, *Appl. Surf. Sci.* **257** 8737–8741
- [140] Weltmann K-D and von Woedtke T, 2011, *Basic requirements for plasma sources in medicine*, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **55** 13807
- [141] Park G Y, Park S J, Choi M Y, Koo I G, Byun J H, Hong J W, Sim J Y, Collins G J and Lee J K, 2012, *Atmospheric-pressure plasma sources for biomedical applications*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 043001
- [142] Lee H W, Park G Y, Seo Y S, Im Y H, Shim S B and Lee H J, 2011, *Modelling of atmospheric pressure plasmas for biomedical applications*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 053001
- [143] Weltmann K-D, von Woedtke T, Brandenburg R and Ehlbeck J, 2008, *Biomedical Applications of Atmospheric Pressure Plasma*, *Chem. Listy* **102** s1450-s1451
- [144] Heinlin J, Morfill G, Landthaler M, Stolz W, Isbary G, Zimmermann J L, Shimizu T and Karrer S, 2010, *Plasma medicine: possible applications in dermatology*, *J. Dtsch. Dermatol. Ges.* **8** 968–976
- [145] Morfill G E, Kong M G and Zimmermann J L, 2009, *Focus on Plasma Medicine*, *New J. Phys.* **11** 115011

- [146] Lloyd G, Friedman G, Jafri S, Schultz G, Fridman A and Harding K, 2010, *Gas Plasma: Medical Uses and Developments in Wound Care*, *Plasma Process. Polym.* **7** 194–211
- [147] Boudam M K, Moisan M, Saoudi B, Popovici C, Gherardi N and Massines F, 2006, *Bacterial spore inactivation by atmospheric-pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixture*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **39** 3494–3507
- [148] Alster T S and Konda S, 2007, *Plasma skin resurfacing for regeneration of neck, chest, and hands: investigation of a novel device*, *Dermatol. Surg.* **33** 1315–1321
- [149] Daeschlein G, Scholz S, Ahmed R, von Woedtke T, Haase H, Niggemeier M, Kindel E, Brandenburg R, Weltmann K-D and Juenger M, 2012, *Skin decontamination by low-temperature atmospheric pressure plasma jet and dielectric barrier discharge plasma*, *J. Hosp. Infect.* **81** 177–183
- [150] Kilmer S, Semchyshyn N, Shah G and Fitzpatrick R, 2007, *A pilot study on the use of a plasma skin regeneration device (Portrait PSR3) in full facial rejuvenation procedures*, *Lasers Med. Sci.* **22** 101–109
- [151] Isbary G, Köritzer J, Mitra A, Li Y-F, Shimizu T, Schroeder J, Schlegel J, Morfill G E, Stolz W and Zimmermann J L, 2013, *Ex vivo human skin experiments for the evaluation of safety of new cold atmospheric plasma devices*, *Clin. Plasma Med.* **1** 36–44
- [152] Gonzalez M J, Sturgill W H, Ross E V and Uebelhoefer N S, 2008, *Treatment of acne scars using the plasma skin regeneration (PSR) system*, *Lasers Surg. Med.* **40** 124–127
- [153] Li Y-F, Taylor D, Zimmermann J L, Bunk W, Monetti R, Isbary G, Boxhammer V, Schmidt H-U, Shimizu T, Thomas H M and Morfill G E, 2013, *In vivo skin treatment using two portable plasma devices: Comparison of a direct and an indirect cold atmospheric plasma treatment*, *Clin. Plasma Med.* **1** 35–39
- [154] Bogle M A, Arndt K A and Dover J S, 2007, *Evaluation of Plasma Skin Regeneration Technology in Low-Energy Full-Facial Rejuvenation*, *Arch. Dermatol.* **143** 168–174
- [155] Herrmann H W, Henins I, Park J and Selwyn G S, 1999, *Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ)*, *Phys. Plasmas* **6** 2284
- [156] Nosenko T, Shimizu T and Morfill G E, 2009, *Designing plasmas for chronic wound disinfection*, *New J. Phys.* **11** 115013
- [157] Isbary G, Morfill G, Schmidt H U, Georgi M, Ramrath K, Heinlin J, Karrer S, Landthaler M, Shimizu T, Steffes B, Bunk W, Monetti R, Zimmermann J L, Pompl R and Stolz W, 2010, *A first prospective randomized controlled trial to decrease bacterial load using cold atmospheric argon plasma on chronic wounds in patients*, *Br. J. Dermatol.* **163** 78–82
- [158] Isbary G, Stolz W, Shimizu T, Monetti R, Bunk W, Schmidt H-U, Morfill G E, Klämpfl T G, Steffes B, Thomas H M, Heinlin J, Karrer S, Landthaler M and Zimmermann J L, 2013, *Cold atmospheric argon plasma treatment may accelerate wound healing in chronic wounds: Results of an open retrospective randomized controlled study in vivo*, *Clin. Plasma Med.* **1** 25–30
- [159] Nastuta A V, Topala I, Grigoras C, Pohoata V and Popa G, 2011, *Stimulation of wound healing by helium atmospheric pressure plasma treatment*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **44** 105204

- [160] Lee J K, Kim M S, Byun J H, Kim K T, Kim G C and Park G Y, 2011, *Biomedical Applications of Low Temperature Atmospheric Pressure Plasmas to Cancerous Cell Treatment and Tooth Bleaching*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 08JF01
- [161] McCombs G B and Darby M L, 2010, New discoveries and directions for medical, dental and dental hygiene research: low temperature atmospheric pressure plasma, *Int. J. Dent. Hyg.* **8** 10–15
- [162] Sladek R E J, Stoffels E, Walraven R, Tielbeek P J A and Koolhoven R A, 2004, *Plasma Treatment of Dental Cavities: A Feasibility Study*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32** 4 1540–1543
- [163] Lee H W, Kim G J, Kim J M, Park J K, Lee J K and Kim G C, 2009, *Tooth bleaching with nonthermal atmospheric pressure plasma*, *J. Endod.* **35** 587–591
- [164] Bussiahn R, Brandenburg R, Gerling T, Kindel E, Lange H, Lembke N, Weltmann K-D, von Woedtke T and Kocher T, 2010, *The hairline plasma: An intermittent negative dc-corona discharge at atmospheric pressure for plasma medical applications*, *Appl. Phys. Lett.* **96** 143701
- [165] Lu X, Member S, Cao Y, Yang P, Xiong Q, Xiong Z, Xian Y and Pan Y, 2009, *An RC Plasma Device for Sterilization of Root Canal of Teeth*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** 5 668–73
- [166] Vandamme M, Robert E, Lerondel S, Sarron V, Ries D, Dozias S, Sobilo J, Gosset D, Kieda C, Legrain B, Pouvesle J-M and Le Pape A, 2012, *ROS implication in a new antitumor strategy based on non-thermal plasma*, *Int. J. Cancer* **130** 2185–2194
- [167] Kim G C, Kim G J, Park S R, Jeon S M, Seo H J, Iza F and Lee J K, 2009, *Air plasma coupled with antibody-conjugated nanoparticles: a new weapon against cancer*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **42** 032005
- [168] Kim K, Choi J D, Hong Y C, Kim G, Noh E J, Lee J-S and Yang S S, 2011, *Atmospheric-pressure plasma-jet from micronozzle array and its biological effects on living cells for cancer therapy*, *Appl. Phys. Lett.* **98** 073701
- [169] Gweon B, Kim M, Bee Kim D, Kim D, Kim H, Jung H, H. Shin J and Choe W, 2011, *Differential responses of human liver cancer and normal cells to atmospheric pressure plasma*, *Appl. Phys. Lett.* **99** 063701
- [170] Schlegel J, Köritzer J and Boxhammer V, 2013, *Plasma in cancer treatment*, *Clin. Plasma Med.* **1** 2–7
- [171] Fridman G, Shereshevsky A, Jost M M, Brooks A D, Fridman A, Gutsol A, Vasilets V and Friedman G, 2007, *Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge Plasma in Air Promoting Apoptotic Behavior in Melanoma Skin Cancer Cell Lines*, *Plasma Chem. Plasma Process.* **27** 163–176
- [172] Kaushik N K, Uhm H and Ha Choi E, 2012, *Micronucleus formation induced by dielectric barrier discharge plasma exposure in brain cancer cells*, *Appl. Phys. Lett.* **100** 084102
- [173] Mirpour S, Ghomi H, Piroozmand S, Nikkhah M, Tavassoli S H and Azad S Z, 2014, *The Selective Characterization of Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma Jet on Treatment of Human Breast Cancer and Normal Cells*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 2 315–22
- [174] Joh H M, Kim S J, Chung T H and Leem S H, 2013, *Comparison of the characteristics of atmospheric pressure plasma jets using different working gases and applications to plasma-cancer cell interactions*, *AIP Adv.* **3** 092128

- [175] Kim C-H, Kwon S, Bahn J H, Lee K, Jun S I, Rack P D and Baek S J, 2010, *Effects of atmospheric nonthermal plasma on invasion of colorectal cancer cells*, *Appl. Phys. Lett.* **96** 243701
- [176] Kim S J, Chung T H, Bae S H and Leem S H, 2010, *Induction of apoptosis in human breast cancer cells by a pulsed atmospheric pressure plasma jet*, *Appl. Phys. Lett.* **97** 023702
- [177] Ja Kim S, Min Joh H and Chung T H, 2013, *Production of intracellular reactive oxygen species and change of cell viability induced by atmospheric pressure plasma in normal and cancer cells*, *Appl. Phys. Lett.* **103** 153705
- [178] Keidar M, Shashurin A, Volotskova O, Ann Stepp M, Srinivasan P, Sandler A and Trink B, 2013, *Cold atmospheric plasma in cancer therapy*, *Phys. Plasmas* **20** 057101
- [179] Vasile Nastuta A, Pohoata V and Topala I, 2013, *Atmospheric pressure plasma jet—Living tissue interface: Electrical, optical, and spectral characterization*, *J. Appl. Phys.* **113** 183302
- [180] Shashurin A, Keidar M, Bronnikov S, Jurjus R A and Stepp M A, 2008, *Living tissue under treatment of cold plasma atmospheric jet*, *Appl. Phys. Lett.* **93** 181501
- [181] Stoffels E, 2007, “*Tissue Processing*” with Atmospheric Plasmas, *Contrib. to Plasma Phys.* **47** No. 1-2 40–48
- [182] Collet G, Robert E, Lenoir A, Vandamme M, Darny T, Dozias S, Kieda C and Pouvesle J M, 2014, *Plasma jet-induced tissue oxygenation: potentialities for new therapeutic strategies*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 012005
- [183] Dobrynin D, Fridman G, Friedman G and Fridman A, 2009, *Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue*, *New J. Phys.* **11** 115020
- [184] Martines E, Zuin M, Cavazzana R, Gazza E, Serianni G, Spagnolo S, Spolaore M, Leonardi A, Deligianni V, Brun P, Aragona M and Castagliuolo I, 2009, *A novel plasma source for sterilization of living tissues*, *New J. Phys.* **11** 115014
- [185] Hofmann S, van Gessel A F H, Verreycken T and Bruggeman P, 2011, *Power dissipation, gas temperatures and electron densities of cold atmospheric pressure helium and argon RF plasma jets*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 065010
- [186] Zhu X-M and Pu Y-K, 2010, *Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **43** 403001
- [187] Chang Z-S, Zhang G-J, Shao X-J and Zhang Z-H, 2012, *Diagnosis of gas temperature, electron temperature, and electron density in helium atmospheric pressure plasma jet*, *Phys. Plasmas* **19** 073513
- [188] Laux C O, Spence T G, Kruger C H and Zare R N, 2003, *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 125-138
- [189] Palomares J M, Hübner S, Carbone E A D, de Vries N, van Veldhuizen E M, Sola A, Gamero A and van der Mullen J J A M, 2012, *H_{β} Stark broadening in cold plasmas with low electron densities calibrated with Thomson scattering*, *Spectrochim. Acta Part B* **73** 39–47
- [190] Miclea M, Kunze K, Franzke J and Niemax K, 2002, *Plasmas for lab-on-the-chip applications*, *Spectrochim. Acta Part B* **57** 1585–1592

- [191] Kono A and Iwamoto K, 2004, *High-Spatial-Resolution Multichannel Thomson Scattering Measurements for Atmospheric Pressure Microdischarge*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** No. 8A L1010–1013
- [192] Tachibana K, Mizokami K, Kosugi N and Sakai T, 2003, *Three-dimensional diagnostics of dynamic behaviors of excited atoms in microplasma for plasma display panels*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 1 68–73
- [193] Riès D, Dilecce G, Robert E, Ambrico P F, Dozias S and Pouvesle J-M, 2014, *LIF and fast imaging plasma jet characterization relevant for NTP biomedical applications*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **47** 275401
- [194] Van Gessel A F H, Hrycak B, Jasiński M, Mizeraczyk J, van der Mullen J J A M and Bruggeman P J, 2013, *Temperature and NO density measurements by LIF and OES on an atmospheric pressure plasma jet*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **46** 095201
- [195] Verreycken T, van der Horst R M, Sadeghi N and Bruggeman P J, 2013, *Absolute calibration of OH density in a nanosecond pulsed plasma filament in atmospheric pressure He–H₂O: comparison of independent calibration methods*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 464004
- [196] Pei X, Wu S, Xian Y, Lu X and Pan Y, 2014, *On OH Density of an Atmospheric Pressure Plasma Jet by Laser-Induced Fluorescence*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 5 1206–1210
- [197] Xiong Q, Nikiforov A Y, Li L, Vanraes P, Britun N, Snyders R, Lu X P and Leys C, 2012, *Absolute OH density determination by laser induced fluorescence spectroscopy in an atmospheric pressure RF plasma jet*, *Eur. Phys. J. D* **66** 281
- [198] Dilecce G and De Benedictis S, 2011, *Laser diagnostics of high-pressure discharges: laser induced fluorescence detection of OH in He/Ar–H₂O dielectric barrier discharges*, *Plasma Phys. Control. Fusion* **53** 124006
- [199] Reuter S, Winter J, Schmidt-Bleker A, Schroeder D, Lange H, Knake N, Schulz-von der Gathen V and Weltmann K-D, 2012, *Atomic oxygen in a cold argon plasma jet: TALIF spectroscopy in ambient air with modelling and measurements of ambient species diffusion*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 024005
- [200] Niemi K, Reuter S, Schaper L, Knake N, Gathen V S Der and Gans T, 2007, *Diagnostics on an atmospheric pressure plasma jet*, *J. Phys. Conf. Ser.* **71** 012012
- [201] Dünnebier M, Schmidt-Bleker A, Winter J, Wolfram M, Hippler R, Weltmann K-D and Reuter S, 2013, *Ambient air particle transport into the effluent of a cold atmospheric-pressure argon plasma jet investigated by molecular beam mass spectrometry*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **46** 435203
- [202] Oh J-S, Aranda-Gonzalvo Y and Bradley J W, 2011, *Time-resolved mass spectroscopic studies of an atmospheric-pressure helium microplasma jet*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **44** 365202
- [203] Lu X, Jiang Z, Xiong Q, Tang Z, Hu X, and Pan Y, 2008, *An 11 cm long atmospheric pressure cold plasma plume for applications of plasma medicine*, *Appl. Phys. Lett.* **92** 081502
- [204] Xiong Q, Lu X P, Ostrikov K, Xian Y, Zou C, Xiong Z and Pan Y, 2010, *Pulsed dc- and sine-wave-excited cold atmospheric plasma plumes: A comparative analysis*, *Phys. Plasmas* **17** 043506

- [205] Walsh J L, Iza F, Janson N B, Law V J and Kong M G, 2010, *Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **43** 075201
- [206] Mohamed A-A H, Kolb J F and Schoenbach K H, 2010, *Low temperature, atmospheric pressure, direct current microplasma jet operated in air, nitrogen and oxygen*, *Eur. Phys. J. D* **60** 517–522
- [207] Van Der Horst R M, Verreycken, Veldhuizen and Bruggeman P J, 2012, *Time-resolved optical emission spectroscopy of nanosecond pulsed discharges in atmospheric-pressure N₂ and N₂/H₂O mixtures*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **45** 345201
- [208] Xian Y B, Zou D D, Lu X P, Pan Y and Ostrikov K, 2013, *Feather-like He plasma plumes in surrounding N₂ gas*, *Appl. Phys. Lett.* **103** 094103
- [209] Sarani A, Nikiforov A Y, De Geyter N, Morent R and Leys C, 2011, *Surface modification of polypropylene with an atmospheric pressure plasma jet sustained in argon and an argon/water vapour mixture*, *Appl. Surf. Sci.* **257** 8737–8741
- [210] Bibinov N K, Fateev A A and Weisemann K W, 2001, *Variations of the gas temperature in He/N₂ barrier discharges*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 579–588
- [211] Chan G C, Shelley J T, Wiley J S, Engelhard C, Jackson A U, Cooks R G and Hieftje G M, 2011, *Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source*, *Anal. Chem.* **83** 3675–3686
- [212] Peyrous R, Pignolet P and Held B, 1989, *Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **22** 1658–1667
- [213] Jain P C, 1980, *Rotational collision number for nitrogen*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **13** 25-8
- [214] Ricard A and Massines F, 1999, *Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure*, *Surf. Coat. Technol.* **112** 1–4
- [215] Krauss M and Mies F H, 1979, *Electronic structure and radiative transitions of excimer system Excimer Lasers*, ed Ch K Rhodes (Berlin: Springer) pp 5–46
- [216] Vinogradov I P and Vilesov F I, 1976, *Luminescence of the OH (A²Σ⁺) radical during photolysis of water vapor by vacuum UV radiation*, *Opt. Spectrosc.* **40** 32
- [217] Gerber T and Luthy W, 1983, *The formation of OH(A²Σ⁺) from H₂O in a longitudinal discharge*, *J. Chem. Phys.* **79** 5445
- [218] Paul P H, 1994, *A model for temperature-dependent collisional quenching of OH(A²Σ⁺)*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **51** 3 511–524
- [219] Lide D R, 2010, *CRC handbook of chemistry and physics (90th edition)*
- [220] Van Gessel A F H, Carbone E A D, Bruggeman P J and van der Mullen J J A M, 2012, *Laser scattering on an atmospheric pressure plasma jet: disentangling Rayleigh, Raman and Thomson scattering*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 015003
- [221] Endoh M, Tsuji M and Nishimura Y, 1983, *Thermal energy charge–transfer reactions: He⁺² with N₂ and CO*, *J. Chem. Phys.* **79** 5368
- [222] Schwertz F A and Brow J E, 1951, *Diffusivity of Water Vapor in Some Common Gases*, *J. Chem. Phys.* **19** 640

- [223] Kestin J, Ro S T and Wakeham W A, 1972, *Viscosity of the Binary Gaseous Mixture Helium-Nitrogen*, *J. Chem. Phys.* **56** 4036
- [224] Naidis G V, 2010, *Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jets*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 402001
- [225] Breden D, Miki K and Raja L L, 2011, *Computational study of cold atmospheric nanosecond pulsed helium plasma jet in air*, *Appl. Phys. Lett.* **99** 111501
- [226] Pancheshnyi S V, Starikovskaia S M and Starikovskii A Yu, 1998, *Measurements of rate constants of the $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0)$ deactivation by N_2 , O_2 , H_2 , CO and H_2O molecules in afterglow of the nanosecond discharge*, *Chem. Phys. Lett.* **294** 523–527
- [227] Freeman C G and Phillips L F, 1974, *Revised Rate Constants for Quenching Reactions of Excited CO_2^+ , N_2O^+ , and N_2^+* , *Can. J. Chem.* **52** 426–428
- [228] Belmonte T, Cardoso R P, Henrion G and Kosior F, 2007, *Collisional–radiative modelling of a helium microwave plasma in a resonant cavity*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 7343–7356
- [229] Simek M, DeBenedictis S, Dilecce G, Babicky V, Clupek M and Sunka P, 2002, *The time and space resolved analysis of $N_2(C^3\Pi_u)$ vibrational distributions in pulsed positive corona discharge*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 1981–1990
- [230] Ottinger C and Shen G, 1998, *Molecular beam study of gateway-coupling $N_2(C^3\Pi_u/a'1\Sigma_u^-)$ and chemical quenching of the metastable $N_2(a')$ state*, *J. Chem. Phys.* **108** 1997
- [231] Verreycken T, van der Horst R M, Baede A H F M, Van Veldhuizen E M and Bruggeman P J, 2012, *Time and spatially resolved LIF of OH in a plasma filament in atmospheric pressure He– H_2O* , *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 045205
- [232] Shao X-J, Zhang G-J, Zhan J-Y and Mu H-B, 2011, *Investigation on Spurt Length of Atmospheric-Pressure Plasma Jets*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 11 2340–1
- [233] Petersen H, 1970, *The properties of Helium: Density, Specific Heats, Viscosity, and Thermal Conductivity at Pressures from 1 to 100 bar and from Room Temperature to about 1800 K*, Danish Atomic Energy Commission Research Establishment Risø (Risø Report No. 224)
- [234] Çengel Y A, Cimbala J M, 2006, *Fluid mechanics: Fundamentals and applications—1st ed.* p. cm. — (McGraw-Hill series in mechanical engineering), ISBN 0–07–247236–7
- [235] Kolobov V I, 2006, *Striations in rare gas plasmas* *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R487–R506
- [236] Kim S J, Chung T H and Bae S H, 2010, *Striation and plasma bullet propagation in an atmospheric pressure plasma jet*, *Phys. Plasmas* **17** 053504
- [237] Seo Y S, Lee H W, Mohamed A A H and Lee J K, 2011, *Correlation of striated discharge patterns with operating conditions in helium and argon atmospheric-pressure plasma jets*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2324–2325
- [238] Zhao G-B, Argyle M D and Radosz M, 2007, *Optical emission study of nonthermal plasma confirms reaction mechanisms involving neutral rather than charged species*, *J. Appl. Phys.* **101** 033303
- [239] Blajan M and Shimizu K, 2012, *Temporal evolution of dielectric barrier discharge microplasma*, *Appl. Phys. Lett.* **101** 104101

- [240] Seo Y S, Mohamed A H, Woo K C, Lee H W, Lee J K, Member S and Kim K T, 2010, *Comparative Studies of Atmospheric Pressure Plasma Characteristics Between He and Ar Working Gases for Sterilization*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38** 10 2954-2962
- [241] Belostotskiy S G, Ouk T, Donnelly V M, Economou D J and Sadeghi N, 2010, *Gas temperature and electron density profiles in an argon dc microdischarge measured by optical emission spectroscopy*, *J. Appl. Phys.* **107** 053305
- [242] Wang Q, Doll F, Donnelly V M, Economou D J, Sadeghi N and Franz G F, 2007, *Experimental and theoretical study of the effect of gas flow on gas temperature in an atmospheric pressure microplasma*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **40** 4202–4211
- [243] Svarnas P, 2013, *Vibrational Temperature of Excited Nitrogen Molecules Detected in a 13.56 MHz Electrical Discharge by Sheath-Side Optical Emission Spectroscopy Experimental setup*, *Plasma Sci. Technol.* **15** 9
- [244] Kostyuk P V, Park J Y, Han S B and Park S H, 2008, *Effect of Ni and TiO₂ on hydrogen generation from aqueous solution with non-thermal plasma*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **41** 095202
- [245] Laux C and Kruger C H, 1992, *Arrays of radiative transition probabilities for the N₂ first and second positive, NO beta and gamma, N₂⁺ first negative, and O₂ Schumann-Runge band systems*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** 1 9-24
- [246] Gilmore F R, Laher R R and Espy P J, 1992, *Franck-Condon Factors, R-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** 5
- [247] Lofthus A and Krupenie P H, 1977, *The spectrum of molecular nitrogen*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** 113
- [248] Naidis G V, 2014, *Production of active species in cold helium–air plasma jets*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 065014
- [249] Lu X and Wu S, 2013, *On the active species concentrations of atmospheric pressure nonequilibrium plasma jets*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41** 8 2313–2326
- [250] Schmidt-Bleker A, Winter J, Iseni S, Dünnebier M, Weltmann K-D and Reuter S, 2014, *Reactive species output of a plasma jet with a shielding gas device—combination of FTIR absorption spectroscopy and gas phase modelling*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **47** 145201
- [251] Li Q, Takana H, Pu Y K and Nishiyama H, 2012, *A nonequilibrium argon-oxygen planar plasma jet using a half-confined dielectric barrier duct in ambient air*, *Appl. Phys. Lett.* **100** 133501
- [252] Iwai T, Albert A, Okumura K, Miyahara H, Okino A and Engelhard C, 2014, *Fundamental properties of a non-destructive atmospheric-pressure plasma jet in argon or helium and its first application as an ambient desorption/ionization source for high resolution mass spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrosc.* **29** 464
- [253] Sarani A, Nikiforov A Y and Leys C, 2010, *Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements*, *Phys. Plasmas* **17** 063504
- [254] P. Moon and D. E. Spencer, 1961, *Field Theory Handbook*, Springer-Verlag Berlin-Cottingen-Heidelberg, ISBN: 978-3-642-53062-3

- [255] Schlichting H, 1979, *Boundary-Layer Theory* (McGraw-Hill, New York, 1979)
- [256] Nasser E, 1971, *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, (Wiley-Interscience, New York, 1971)
- [257] Laroussi M, Lu X, Kolobov V and Arslanbekov R, 2004, *Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure*, *J. Appl. Phys.* **96** 3028–3030
- [258] Senior J and Gregoriadis G, 1982, *Stability of small unilamellar liposomes in serum and clearance from the circulation: the effect of the phospholipid and cholesterol components*, *Life Sci.* **30** 2123–2136
- [259] Kvam E, Davis B, Mondello F and Garner A L, 2012, *Nonthermal atmospheric plasma rapidly disinfects multidrug-resistant microbes by inducing cell surface damage*, *Antimicrob. Agents Chemother.* **56** 4 2028–2036
- [260] Pearse R W B and Gaydon A G, 1976, *The Identification of Molecular Spectra*, 4th ed. Chapman and Hall, London, New York, 1976)
- [261] Biloiu E, Sun X, Harvey Z and Scime E, 2006, *Determination of rotational and vibrational temperatures of a nitrogen helicon plasma*, *Rev. Sci. Instrum.* **77** 10F117
- [262] Yi H, Na L, Jing P, Jie L, and Yan W, 2013, *Discharge Characteristics of an Atmospheric Pressure Argon Plasma Jet Generated with Screw Ring-Ring Electrodes in Surface Dielectric Barrier Discharge*, *Plasma Sci. Technol.* **15** 780.
- [263] Munoz J, Bravo J A and Calzada M D, 2009, *Surface Wave Discharges Generated with Ar/He and Ar/N₂ Gas Mixtures at Atmospheric Pressur*, *Open Spectrosc. J.* **3** 52
- [264] Crintea D L, Czarnetzki U, Iordanova S, Koleva I and Luggenholscher D, 2009, *Plasma diagnostics by optical emission spectroscopy on argon and comparison with Thomson scattering*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 045208
- [265] Walsh J L and Kong M G, 2007, *Room-temperature atmospheric argon plasma jet sustained with submicrosecond high-voltage pulses*, *Appl. Phys. Lett.* **91** 221502
- [266] Brandenburg R, Maiorov V A, Golubovskii Y B, Wagner H-E, Behnke J, Behnke J, 2005, *Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discharge mechanism and transition to the filamentary regime*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **38** 2187
- [267] Ricard A, Czerwicz T, Belmonte T, Bockel S, Michel H, 1999, *Detection by emission spectroscopy of active species in plasma surface processes*, *Thin Solid Films*, **341** 1
- [268] Sá P A, Loureiro J, 1997, *A time-dependent analysis of the nitrogen afterglow in N₂ and N₂–Ar microwave discharges*, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **30** 2320
- [269] Qayyum A, Zeb S, M. Naveed A, Rehman N U, Ghauri S A, Zakauallah M, 2007, *Optical emission spectroscopy of Ar–N₂ mixture plasma*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **107** 361
- [270] Zhu X-M, Pu Y-K, 2010, *A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 Pa to atmospheric pressure: kinetics of Paschen 1s and 2p levels*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 015204

- [271] J. L. Steinfeld, S. M. Adler-Golden, J. W. Gallagher, 1987, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** 911
- [272] B. Held, *Oxygène-ozone: cinétique réactionnelle et données de base*, Rapport LEGP (1989)

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés à partir de différents réacteurs des configurations basées sur le principe des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) et alimentés par des générateurs de tension impulsionnelle et sinusoïdale. Les plasmas sont formés dans des gaz nobles tels que l'hélium et l'argon (gaz vecteurs), et également dans des mélanges réalisés avec des gaz moléculaires tels que l'azote et l'oxygène afin de produire des Espèces Réactives de l'Azote et de l'Oxygène (ERA, ERO). La (ré)activité chimique du plasma est ainsi supposée être accrue, permettant le traitement de matériaux inertes ou vivants pour diverses applications (fonctionnalisation de surfaces, inactivation de cellules, régénération de tissus vivants, etc.). La caractérisation des plasmas étudiés est réalisée en enregistrant les aspects électriques et optiques en fonction des paramètres élémentaires, comme l'amplitude et la fréquence de la tension, le débit du gaz, la configuration des électrodes, et le rapport cyclique dans le cas du régime pulsé. Ainsi, la (ré)activité chimique des plasmas est évaluée tandis que au même temps les mécanismes de la génération des plasmas et les façons de l'optimisation de la chimie sont dévoilées. Finalement, nous examinons l'efficacité du plasma dans le domaine biomédical en traitant divers systèmes biologiques (bactéries, liposomes, cellules) sans effets thermiques.

Mots clés

Plasmas froids, pression atmosphérique, décharges à barrière diélectrique, ondes d'ionisation guidées, streamers guidés, hautes tensions impulsionnelles, hautes tensions sinusoïdales, hélium, argon, azote, oxygène, mélanges gazeux, Spectroscopie d'Émission Optique (SEO), températures rotationnelles, températures vibrationnelles, espèces (ré)actives, ERO, ERA, applications biomédicales, bactéries, liposomes, cellules.

Abstract

The present PhD thesis is devoted to the study of atmospheric pressure cold micro-plasmas produced in different Dielectric Barrier Discharge (DBD) reactors which are driven by pulsed or sinusoidal high voltages. Noble gases such as helium and argon are used as carrier gases, whereas admixtures with nitrogen and oxygen are studied as well. The formation of Reactive Nitrogen and Oxygen Species (RNS, ROS) is thus achieved, and the possibility of improving the chemical (re)activity of the plasmas is demonstrated. This is of interest in the treatment of inert or living materials (e.g. surface functionalization, cell inactivation, living tissue regeneration, etc.). Plasmas are characterized by recording electrical and optical features as a function of principal operational parameters, including voltage amplitude and frequency, gas flow rate, electrode configuration, and voltage duty cycle in the case of pulsed waveform. The physico-chemical (re)activity of the plasmas is thus evaluated, while at the same time mechanisms on the plasma generation and paths for chemistry optimization are unveiled. Finally, the efficiency of the plasma in relation to biomedical applications is tested by treating different biological systems (bacteria, liposomes, cells) while preventing any thermal effect.

Key Words

Cold plasmas, atmospheric pressure, dielectric barrier discharge, guided ionization waves, guided streamers, pulsed high voltages, sinusoidal high voltages, helium, argon, nitrogen, oxygen, gas mixtures, Optical Emission Spectroscopy (OES), rotational temperature, vibrational temperature, (re)active species, ROS, RNS, biomedical applications, bacteria, liposomes, cells.